

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-314945

(P2000-314945A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 C 7/305

識別記号

F I

G 0 3 C 7/305

テ-マコード* (参考)

2 H 0 1 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 84 頁)

(21) 出願番号 特願平11-105197

(22) 出願日 平成11年4月13日 (1999. 4. 13)

(31) 優先権主張番号 特願平10-106796

(32) 優先日 平成10年4月16日 (1998. 4. 16)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平10-375832

(32) 優先日 平成10年12月18日 (1998. 12. 18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-52732

(32) 優先日 平成11年3月1日 (1999. 3. 1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 伊藤 孝之

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 高久 浩二

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 現像主薬酸化体とのカップリング活性が高く、現像主薬酸化体とのカップリング反応後、速やかに写真性有用基またはその前駆体を放出することができ、保存性に優れた写真性有用基放出性カプラーおよび該カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 現像主薬酸化体とのカップリング反応により写真性有用基またはその前駆体を放出するカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、
10
該カプラーが、カップリング反応の生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子による分子内求核置換反応によって写真性有用基またはその前駆体を放出することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 現像主薬酸化体とのカップリング反応により写真性有用基またはその前駆体を放出するカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該カプラーが、カップリング反応の生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子による分子内求核置換反応によって写真性有用基またはその前駆体を放出するものであることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項2】 前記のカプラーが下記一般式(I)で表されることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(I) COUP-A-E-B

式中、COUPは現像主薬酸化体とカップリング可能なカプラー残基を表し、Eは求電子部位を表し、Aは、COUPと現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により4乃至8員の環形成をともなってBを放出させることが可能な2価の連結基または単結合を表わし、COUPのカップリング位でCOUPと結合していてもよいし、COUPのカップリング位以外でCOUPと結合していてもよい。Bは写真性有用基またはその前駆体を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、写真性有用基もしくはその前駆体を放出するカプラー（以下、単に写真性有用基放出カプラーともいう）を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものであり、さらに詳しくは、現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子による分子内求核置換反応により、環化生成物を形成するとともに写真性有用基またはその前駆体を放出することのできる新規な写真性有用基放出カプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】カラー写真感光材料の分野において、写真性有用基を銀画像の形成と同時に銀画像様に放出させることにより写真画像の性能が格段に向上することが知られている。

【0003】例えば、DIRカプラーは現像時に現像主薬酸化体とのカップリング反応によって現像抑制剤を放出することにより、カラー画像の粒状性の改良、エッジ効果による鮮鋭度の向上および他層への抑制剤の拡散による色再現性の向上等の機能を発現する。これらのことは、例えば米国特許第4248962号、特開平5-313322号等の特許明細書に詳しく述べられている。

【0004】また、現像主薬酸化体とのカップリング反応により、競争化合物、現像促進剤あるいはカプラーセ剤を放出するカプラーの使用によりカラー画像の粒状性の

改良、あるいは感度の増大が達成されることが例えば、特開昭57-150845号、同59-170840号等の特許明細書に記載されている。あるいは、現像主薬酸化体とのカップリング反応により、色素もしくは色素前駆体を放出して色画像を形成したり、カプラーから生成する色素の濃度を高めるか、または当該色素もしくは別の色素の色相を改善または補正することができることが例えば、特開昭62-218962号、同63-202745号等の特許明細書に記載されている。

【0005】このように、写真性有用基を放出するカプラーはカラー画像の画質および感度の向上に寄与している。しかしながら、これらのカプラーは現像主薬酸化体とのカップリング反応によりPUGが放出されると同時にアゾメチン色素も形成されるため、カラー画像の色再現性上好ましくない影響を与えることが少なくなく、これらの機能性カプラーの汎用性、使用量および分子設計等が制約される大きな原因となっている。

【0006】これらの問題点を克服する手段として、現像主薬酸化体とカップリングすることにより（実質的に）色素生成を伴わずにPUGを放出することができるカプラー（無呈色カプラー）が例えば、特公昭52-46817号、米国特許第4315070号等の特許明細書に記載されている。また、現像主薬酸化体とのカップリング反応によりPUG放出とともに色素を生成するものの、生成した色素が写真処理中に処理液に流出されるカプラー（流出カプラー）が例えば、特公平1-52742号、特開平4-356042号、同8-44011号等の特許明細書に記載されている。しかしながら、前者の無呈色カプラーにおいてはカップリング活性が低かったり、また、カプラーの安定性が低い等の問題があり、また、後者の流出カプラーにおいては、流出する色素によって処理液が汚染されるという懸念があり、処理の低補充化が進む昨今においては好ましくない。

【0007】また、色素生成を伴わずにPUGを放出する手段として現像主薬酸化体との酸化還元反応を利用する方法が知られている。例えば、特開昭49-129536号、米国特許第4377643号等に記載のDIR-ハイドロキノン類；特開昭52-57828号等に記載のDIR-アミノフェノール類；欧州特許第45129号等に記載のp-ニトロベンジル誘導体；特開平8-211542号等に記載のヒドラジン誘導体等がこれに該当する。しかしながらこれらのレドックス化合物は上記の機能性カプラーと比べると、一般的には感材中での経時安定性が低く、また、酸化還元反応後のPUGの放出が遅いという問題がある。

【0008】一方、カプラーと現像主薬酸化体とのカップリング反応に引き続いて起こる閉環反応により、非カップリング位から写真性有用基（色素）を放出する例が米国特許第3443940号、同3751406号等に記載されている。しかしながらこれらの例では閉環反応後に得られる環化生成物が何れも色素であるうえに、1) 放出するこ

3

とのできる写真性有用基の選択の範囲が狭い、2) カップリング→閉環反応→写真性有用基放出という連の反応が必ずしも速やではない等の問題がある。

【0009】

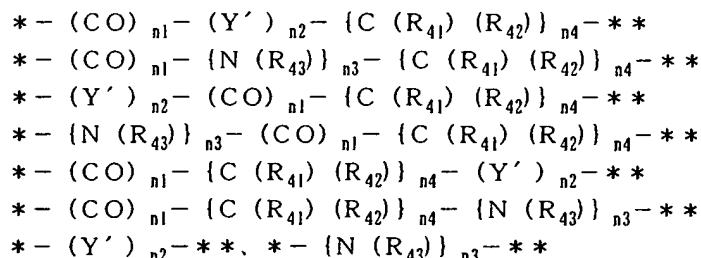
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、現像主薬酸化体とのカップリング活性が高く、現像主薬酸化体とのカップリング反応後、アゾメチン色素あるいはアゾ色素を生成することなく速やかに写真性有用基またはその前駆体を放出することができ、かつ、保存性に優れた写真性有用基放出性カプラーおよび該カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】発明者らが鋭意検討した結果、上記課題は下記(1)～(20)によって達成することができた。

【0011】(1) 現像主薬酸化体とのカップリング反応により写真性有用基またはその前駆体を放出するカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該カプラーが、カップリング反応の生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子による分子内求核置換反応によって写真性有用基またはその前駆体を放出するものであることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0012】(2) 前記のカプラーが下記一般式(I)で表されることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀



式中、*はCOUPと結合する部位を表し、**はEと結合する部位を表し、Y'は酸素原子または硫黄原子を表し、R₄₁、R₄₂およびR₄₃はそれぞれ、水素原子、脂肪族基、アリール基、複素環基(それぞれの脂肪族基、アリール基、複素環基は、後にR₃₁で説明するものと同義である。)を表し、それぞれのR₄₁、R₄₂およびR₄₃はお互いにあるいはCOUPと結合して環を形成してもよい。

【0018】n₁およびn₃は0乃至2の整数を表し、n₂は0または1を表し、n₄は1から5の整数を表し(n₃およびn₄が2以上の整数を表すとき、それぞれのN(R₄₃)およびC(R₄₁)(R₄₂)は同じであっても異なってもよい。)、かつ、COUPと現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により4乃至8員の環を形成するようにn₁+n₂+n₄、n₁+n₃+n₄、n₂およびn₃が選ばれる。ただし、-N(R₄₃)-がE

4

カラー写真感光材料。

【0013】

一般式(I) COUP-A-E-B

式中、COUPは現像主薬酸化体とカップリング可能なカプラー残基を表し、Eは求電子部位を表し、Aは、COUPと現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により4乃至8員の環形成をともなつてBを放出させることが可能な2価の連結基または単結合で、COUPのカップリング位でCOUPと結合していてもよいし、COUPのカップリング位以外でCOUPと結合していてもよい。Bは写真性有用基またはその前駆体を表す。

【0014】(3) 前記一般式(I)においてAで表される連結基がCOUPのカップリング位で結合していることを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0015】(4) 前記一般式(I)においてAで表される連結基がCOUPのカップリング位以外の原子で結合していることを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0016】(5) 前記一般式(I)においてAで表される連結基が、下式のいずれかで表されることを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0017】

と直接結合するときR₄₃は水素原子であることはない。また、連結基AがCOUPのカップリング位で連結するとき、COUPと直接連結する部分が-Y'-であることはない。

【0019】(6) 前記一般式(I)においてEで表される基が-CO-、-CS-、-COCO-、-SO-、-SO₂-、-P(=O)(R₅₁)-、-P(=S)(R₅₁)-{R₅₁は脂肪族基、アリール基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、脂肪族チオ基、アリールチオ基を表す。}、-C(R₅₂)(R₅₃)-{R₅₂、R₅₃はそれぞれ水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基を表す。}であることを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0020】(7) 前記一般式(I)においてBで表される基が下記一般式(III)で表されることを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0021】

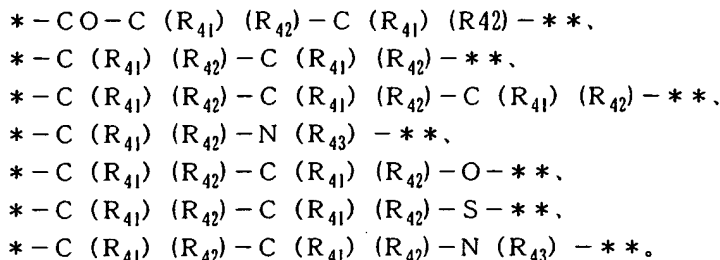
50

5

- (T)_k - PUG

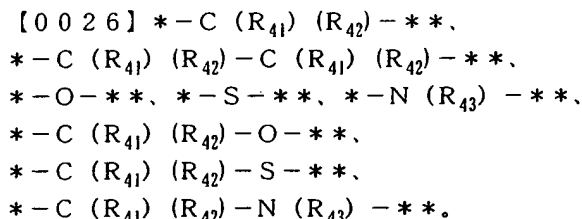
式中、TはEから放出されたのちPUGを放出することができるタイミング基を表し、kは0乃至2の整数を表し、PUGは写真性有用基を表す。

【0022】(8) 前記一般式(I)においてAで表される連結基がCOUPのカップリング位で結合し、か



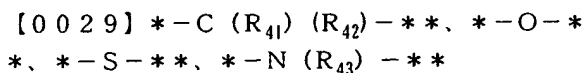
【0024】式中、*はCOUPと結合する部位を表し、**はEと結合する部位を表し、R₄₁、R₄₂およびR₄₃はそれぞれ、水素原子、脂肪族基、アリール基、複素環基を表し、それぞれのR₄₁、R₄₂およびR₄₃はお互いにあるいはCOUPと結合して環を形成してもよい(一つの連結基中に二つ以上の-C(R₄₁)(R₄₂)-が存在するときそれぞれのR₄₁およびR₄₂は同じであっても異なってもよい。)

【0025】(9) 前記一般式(I)においてAで表される連結基がCOUPのカップリング位の隣の原子で結合し、かつ、Aで表される連結基が下記から選ばれる基であることを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。



【0027】式中、*はCOUPと結合する部位を表し、**はEと結合する部位を表し、R₄₁、R₄₂およびR₄₃はそれぞれ、水素原子、脂肪族基、アリール基、複素環基を表し、それぞれのR₄₁、R₄₂およびR₄₃はお互いにあるいはCOUPと結合して環を形成してもよい(一つの連結基中に二つ以上の-C(R₄₁)(R₄₂)-が存在するときそれぞれのR₄₁およびR₄₂は同じであっても異なってもよい。)

【0028】(10) 前記一般式(I)においてAで表される連結基がCOUPのカップリング位の隣の隣の原子で結合し、かつ、Aで表される連結基が下記から選ばれる基であることを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。



式中、*はCOUPと結合する部位を表し、**はEと結合する部位を表し、R₄₁、R₄₂およびR₄₃はそれぞれ、水素原子、脂肪族基、アリール基、複素環基を表

6

(III)

つ、Aで表される連結基が下記から選ばれる基であることを特徴とする(2)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0023】

し、それぞれのR₄₁、R₄₂およびR₄₃はお互いにあるいはCOUPと結合して環を形成してもよい。

【0030】(11) 前記の写真性有用基が現像抑制剤であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0031】(12) 前記の写真性有用基が漂白促進剤であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0032】(13) 前記の写真性有用基が現像促進剤であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0033】(14) 前記の写真性有用基が色素であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0034】(15) 前記の写真性有用基が蛍光増白剤であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0035】(16) 前記の写真性有用基が還元剤であることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0036】(17) 前記の写真性有用基がカプラーであることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0037】(18) 前記のカプラーが後述の一般式(I-3a)で表されることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0038】(19) 前記のカプラーが後述の一般式(I-3b)で表されることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0039】(20) 前記のカプラーが後述の一般式(I-3c)で表されることを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0040】

【発明の実施の形態】以下に本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、「本発明の感材」または「本発明の感光材料」ともいう)において用いる写真性有用基放出性カプラーについて詳細に説明する。

7

【0041】本発明において用いる写真性有用基放出性カプラーは、現像主薬酸化体とカップリングし、当該カップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子との分子内求核置換反応により環形成をともなって写真性有用基またはその前駆体を放出することを特徴とするものであり、好ましくは下記一般式(I)で表される。

【0042】一般式(I) $\text{COUP}-\text{A}-\text{E}-\text{B}$
 式中、COUPは現像主薬酸化体とカップリング可能なカプラー残基を表し、Eは求電子部位を表し、Aは、COUPと現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により4乃至8員の環形成をともなってBを放出させることが可能な2価の連結基または単結合を表わし、COUPのカップリング位でCOUPと結合していてもよいし、COUPのカップリング位以外でCOUPと結合していてもよい。Bは写真性有用基またはその前駆体を表す。

【0043】本発明で用いることのできる現像主薬としては、米国特許第2193015号、同2592364号、同5240821、特開昭48-64933号、特開平4-121739号第9頁右上欄1行～左下欄11行等に記載のフェニレンジアミン系及びアミノフェノール系現像主薬、欧州特許第545491A1号、同565165A1号等に記載のスルホニルヒドラジン系現像主薬、特開平8-286340号、同9-152702号、同9-211818号等に記載のカルバモイルヒドラジン系現像主薬等が挙げられるが、好ましくは4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン等のp-フェニレンジアミン系現像主薬である。

【0044】COUPで表されるカプラー残基は、写真用カプラーとして一般的に知られているイエローカプラー残基(例えばアシルアセトアニリド、マロンジアニリドなどの開鎖ケトメチン型カプラー残基)、マゼンタカプラー残基(例えば、5-ピラゾロン型またはピラゾロトリアゾール型などのカプラー残基)、シアンカプラー残基(例えばフェノール型、ナフトール型またはピロロトリアゾール型などのカプラー残基)や米国特許第5681689号、特開平7-128824号、同7-128823号、同6-222526号、同9-258400号、同9-258401号、同9-269573号、同6-27612号等に記載されている新規な骨格を有するイエロー、マゼンタあるいはシアン色素形成用カプラー残基であってもよいし、その他のカプラー残基(例えば、米国特許第3632345号、同3928041号等に記載の芳香族アミ

8

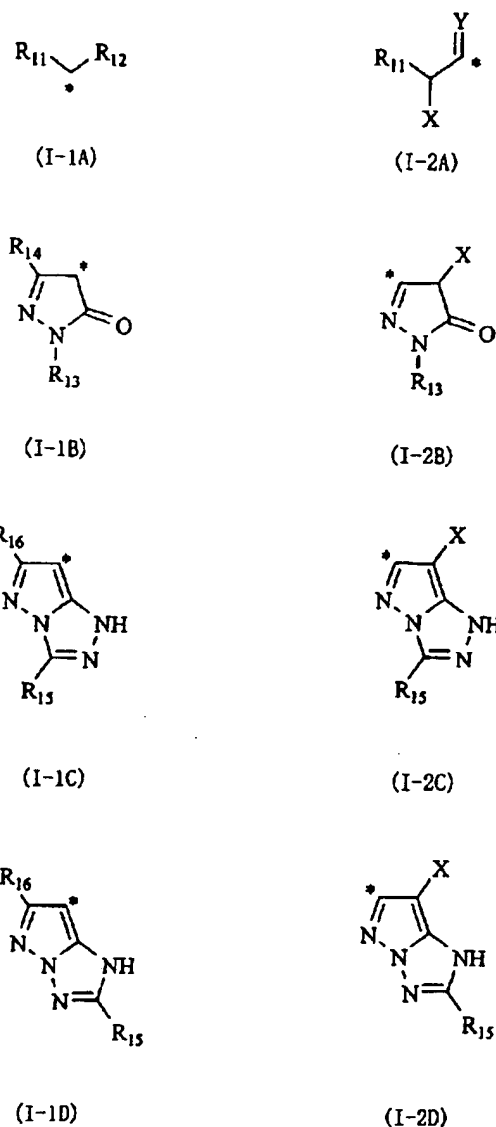
ン系現像主薬酸化体と反応して無色の物質を形成するカプラー残基や、米国特許第1939231号、同2181944号等に記載の芳香族アミン系現像主薬酸化体と反応して黒色もしくは中間色の物質を形成するカプラー残基)であってもよい。

【0045】COUPで表されるカプラー残基は、モノマーであっても、ダイマーカプラー、オリゴマーまたはポリマーカプラーの一部であってもよく、この場合にはカプラー内に1個より多くのPUGが含有されていてもよい。

【0046】以下に本発明のCOUPの好ましい例を示すがこれらに限定されるものではない。

【0047】

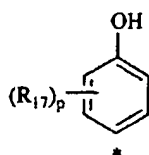
【化1】



【0048】

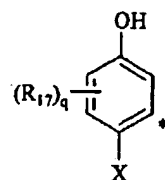
【化2】

9

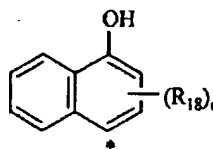


(I-1E)

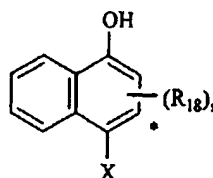
10



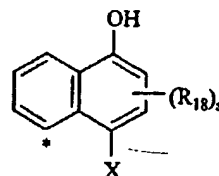
(I-2E)



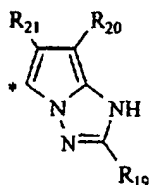
(I-1F)



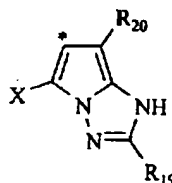
(I-2F)



(I-3F)



(I-1G)



(I-2G)

【0049】式中*はAとの結合位置を表す。Xは水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、 $R_{31}-$ 、 $R_{31}O-$ 、 $R_{31}S-$ 、 $R_{31}OCO-$ 、 $R_{32}COO-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCOO-$ 、 $R_{32}CON(R_{33})-$ を表し、Yは酸素原子、硫黄原子、 $R_{32}N=$ または $R_{32}ON=$ を表す。ここで、 R_{31} は脂肪族基（脂肪族基とは飽和または不飽和、鎖状または環状、直鎖または分岐、置換または無置換の脂肪族炭化水素基を表し、以後同義で脂肪族基を用いる）、アリール基または複素環基を表す。

【0050】 R_{31} で表される脂肪族基は好ましくは炭素数1~32、さらに好ましくは1~22の脂肪族基であり、具体例としては、メチル、エチル、ビニル、エチニル、プロピル、イソプロピル、2-プロペニル、2-プロビニル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシルおよびオクタデシルが挙げられる。ここで、「炭素数」とは、脂肪族基が置換された脂肪族基である場合、当該置換基の炭素数も含む全炭素数をいう。脂肪族基以外の基についても同様に、置換基の炭素数も含む全炭素数をいう。

【0051】 R_{31} で表されるアリール基は好ましくは炭素数6~32、さらに好ましくは6~22の置換または無置換のアリール基であり、具体例としては、フェニル、トリルおよびナフチルが挙げられる。

【0052】 R_{31} で表される複素環基は好ましくは炭素数1~32、さらに好ましくは1~22の置換または無置換の

複素環基であり、具体例としては、2-フリル、2-ピロリル、2-チエニル、3-テトラヒドロフラニル、4-ピリジル、2-ピリミジニル、2-(1,3,4-チアジアゾリル)、2-ベンゾチアジアゾリル、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-ベンゾセナゾリル、2-キノリル、2-オキサゾリル、2-チアジアゾリル、2-セナゾリル、5-テトラゾリルおよび2-(1,3,4オキサジアゾリル)、2-イミダゾリル等が挙げられる。

【0053】 R_{32} および R_{33} はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、アリール基または複素環基を表す。 R_{32} および R_{33} で表される脂肪族基、アリール基および複素環基は R_{31} と同義である。

【0054】好ましくは、Xは水素原子、脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基または $R_{32}CON(R_{33})-$ を表し、Yは酸素原子を表す。

【0055】上記および以下に説明する基に適した置換基および以下で述べる「置換基」としては例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基、アルキル基（例えば、メチル、エチル、ヘキシル）、フルオロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル）、アリール基（例えば、フェニル、トリル、ナフチル）、複素環基（例えば、 R_{31} で述べた複素環基）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、オクチルオキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、ブチルチオ）、アリールチオ基

30

40

50

11

(例えば、フェニルチオ)、アミノ基(例えば、アミノ、N-メチルアミノ、N,N-ジメチルアミノ、N-フェニルアミノ)、アシル基(例えば、アセチル、プロピオン、ベンゾイル)、アルキルまたはアリールスルホニル基(例えば、メチルスルホニル、フェニルスルホニル)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ)、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル、N-メチルアミノカルボニル、N,N-ジメチルアミノカルボニル、N-フェニルアミノカルボニル)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル、N-メチルアミノスルホニル、N,N-ジメチルアミノスルホニル、N-フェニルアミノスルホニル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル)、アシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、ブトキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、アミノカルボニルオキシ基(例えば、N-メチルアミノカルボニルオキシ、N-フェニルアミノカルボニルオキシ)、アミノカルボニルアミノ基(例えば、N-メチルアミノカルボニルアミノ、N-フェニルアミノカルボニルアミノ)が挙げられる。

【0056】 R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ独立に、 $R_{32}CO-$ 、 $R_{31}CO-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCO-$ 、 $R_{31}SO_2-$ 、 $R_{32}(R_{33})NSO_2-$ またはシアノ基を表す。ここで、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は上記と同義であり、 n は1または2を表す。

【0057】 R_{13} は上述の R_{31} と同義の基を表す。 R_{14} は $R_{32}-$ 、 $R_{32}CON(R_{33})-$ 、 $R_{32}(R_{33})N-$ 、 $R_{31}SO_2N(R_{32})-$ 、 $R_{31}S-$ 、 $R_{31}O-$ 、 $R_{31}OCON(R_{32})-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCON(R_{34})-$ 、 $R_{31}OCO-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCO-$ またはシアノ基を表す。ここで、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は上記と同義であり、 R_{34} は R_{32} と同義の基を表す。

【0058】 R_{15} と R_{16} はそれぞれ独立に置換基を表し、好ましくは $R_{32}-$ 、 $R_{32}CON(R_{33})-$ 、 $R_{31}SO_2N(R_{32})-$ 、 $R_{31}S-$ 、 $R_{31}O-$ 、 $R_{31}OCON(R_{32})-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCON(R_{34})-$ 、 $R_{31}OCO-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCO-$ 、ハロゲン原子またはシアノ基を表し、さらに好ましくは R_{31} で表される基である。ここで、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} および R_{34} は上記と同義である。

【0059】 R_{17} は置換基を表し、 p は0乃至4の整数を表し、 q は0乃至3の整数を表す。 R_{17} の好ましい置換基としては、 $R_{31}-$ 、 $R_{32}CON(R_{33})-$ 、 $R_{31}OCON(R_{32})-$ 、 $R_{31}SO_2N(R_{32})-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCON(R_{34})-$ 、 $R_{31}S-$ 、 $R_{31}O-$ 、ハロゲン原

12

子が挙げられる。ここで、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} および R_{34} は上記と同義である。また、 p および q が2以上の場合、それぞれの R_{17} は同じであっても異なってもよいし、隣接する R_{17} 同士で結合して環を形成してもよい。一般式(I-1E)、(I-2E)の好ましい態様は、水酸基のオルト位の少なくとも一方が $R_{32}CONH-$ 、 $R_{31}OCONH-$ または $R_{32}(R_{33})NCONH-$ で置換されたものである。

【0060】 R_{18} は置換基を表し、 r は0乃至6の整数を表し、 s は0乃至5の整数を表す。 R_{18} の好ましい置換基としては、 $R_{32}CON(R_{33})-$ 、 $R_{31}OCON(R_{32})-$ 、 $R_{31}SO_2N(R_{32})-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCON(R_{34})-$ 、 $R_{31}S-$ 、 $R_{31}O-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCO-$ 、 $R_{32}(R_{33})NSO_2-$ 、 $R_{31}OCO-$ 、シアノ基またはハロゲン原子が挙げられる。ここで、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} および R_{34} は上記と同義である。 r および s が2以上の場合、それぞれの R_{18} は同じであっても異なってもよいし、隣接する R_{18} 同士で結合して環を形成してもよい。一般式(I-1F)、(I-2F)、(I-3F)の好ましい態様は、水酸基のオルト位が $R_{32}CONH-$ 、 $R_{32}HNCONH-$ 、 $R_{32}(R_{33})NSO_2-$ または $R_{32}NHCO-$ で置換されたものである。

【0061】 R_{19} は置換基を表し、好ましくは、 $R_{32}-$ 、 $R_{32}CON(R_{33})-$ 、 $R_{31}SO_2N(R_{32})-$ 、 $R_{31}S-$ 、 $R_{31}O-$ 、 $R_{31}OCON(R_{32})-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCON(R_{34})-$ 、 $R_{31}OCO-$ 、 $R_{32}(R_{33})NSO_2-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCO-$ 、ハロゲン原子またはシアノ基を表し、さらに好ましくは R_{31} で表される基である。ここで、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} および R_{34} は上記と同義である。

【0062】 R_{20} と R_{21} はそれぞれ独立に置換基を表し、好ましくは $R_{32}-$ 、 $R_{32}CON(R_{33})-$ 、 $R_{31}SO_2N(R_{32})-$ 、 $R_{31}S-$ 、 $R_{31}O-$ 、 $R_{31}OCON(R_{32})-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCON(R_{34})-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCO-$ 、 $R_{32}(R_{33})NSO_2-$ 、 $R_{31}OCO-$ 、ハロゲン原子およびシアノ基を表し、さらに好ましくは、 $R_{32}(R_{33})NCO-$ 、 $R_{32}(R_{33})NSO_2-$ 、トリフルオロメチル基、 $R_{31}OCO-$ およびシアノ基を表す。ここで、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} および R_{34} は上記と同義である。

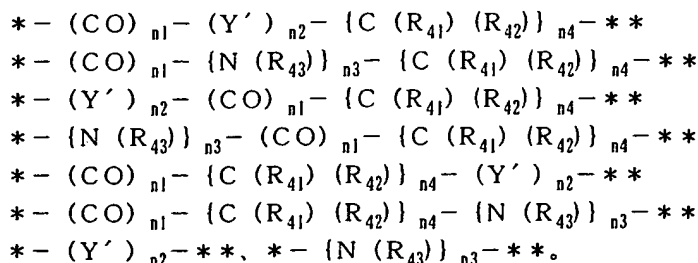
【0063】 E は $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-COCO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-P(=O)(R_{51})-$ 、 $-P(=S)(R_{51})-$ 、 R_{51} は脂肪族基、アリール基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、脂肪族チオ基、アリールチオ基を表す。}等の求電子基または $-C(R_{52})(R_{53})-$ 、 R_{52} 、 R_{53} はそれぞれ水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基を表す。それぞれの脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基は R_{31} で説明したものと同義である。)を表し、好ましくは $-CO-$ である。

【0064】 A は $COUP$ と現像主薬酸化物とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位 E との分子内求核置換反応により、(好ましくは4乃至8員の、より好ましくは5乃至7員のさらに好ましくは6員の)環形成をもなつて B を放出させることが可能な2価の連結基または単結合を表す。

【0065】 A で表される連結基としては例えば以下のものが挙げられる。

13

【0066】



【0067】式中、*はCOUPと結合する部位を表し、**はEと結合する部位を表し、Y'は酸素原子または硫黄原子を表し、R₄₁、R₄₂およびR₄₃はそれぞれ、水素原子、脂肪族基、アリール基、複素環基（それぞれの脂肪族基、アリール基、複素環基はR_{3i}で説明したものと同義である。）を表し、それぞれのR₄₁、R₄₂およびR₄₃はお互いにあるいはCOUPと結合して環を形成してもよい。

【0068】R₄₁及びR₄₂は好ましく水素原子または脂肪族基であり、より好ましくは水素原子である。

【0069】R₄₃は好ましくは水素原子または脂肪族基である。

【0070】n₁およびn₃は0乃至2の整数を表し、n₂は0または1を表し、n₄は1から5の整数を表し（n₃およびn₄が2以上の整数を表すとき、それぞれのN(R₄₃)およびC(R₄₁)(R₄₂)は同じであっても異なってもよい。）、かつ、COUPと現像主薬酸化体とのカップリング生成物における現像主薬由来でカップリング位に直接結合した窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により4乃至8員の環を形成するようにn₁+n₂+n₄、n₁+n₃+n₄、n₂およびn₃が選ばれる。ただし、-N(R₄₃)-がEと直

14

接結合するときR₄₃は水素原子でないことが好ましい。

また、連結基AがCOUPのカップリング位で連結するとき、COUPと直接連結する部分が-Y'-であることはない。

【0071】COUPと連結基Aとの結合位置は、カブラーと現像主薬酸化体とがカップリング反応した後、カップリング生成物における現像主薬由来の窒素原子と求電子部位Eとの分子内求核置換反応により（好ましくは4乃至8員の、より好ましくは5乃至7員の、さらに好ましくは6員の）環形成をともなってBを放出させることが可能であればいずれでもよいが、好ましくはCOUPのカップリング位またはその近傍位（カップリング位の隣の原子またはその隣の原子）である。

【0072】連結基AがCOUPで表されるカブラー残基の1)カップリング位、2)カップリング位の隣の原子および3)カップリング位の隣の隣の原子に結合した場合の本発明のカブラーおよび本発明のカブラーとArNH₂で表される芳香族アミン系現像主薬の酸化体(Ar'=NH)との反応は下式で表すことができる。

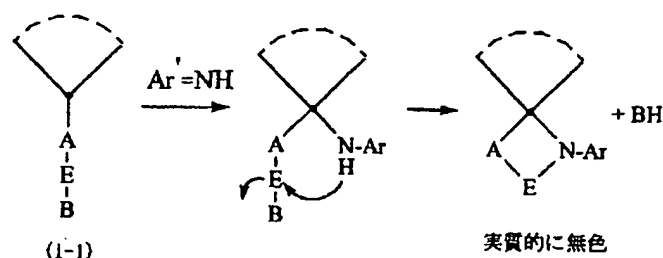
【0073】

【化3】

30

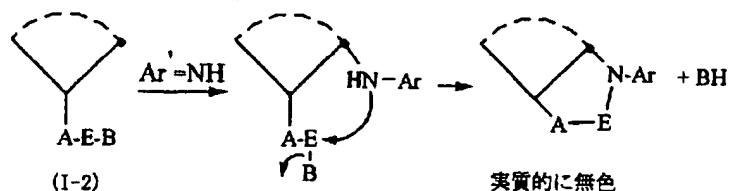
15

1) AがCOUPのカップリング位で結合する場合

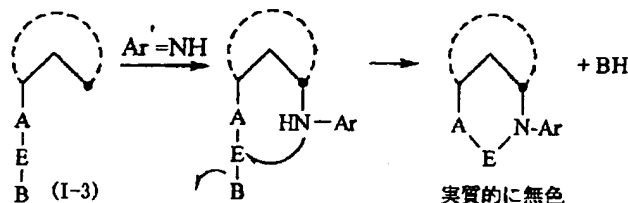


16

2) AがCOUPのカップリング位の隣の原子で結合する場合



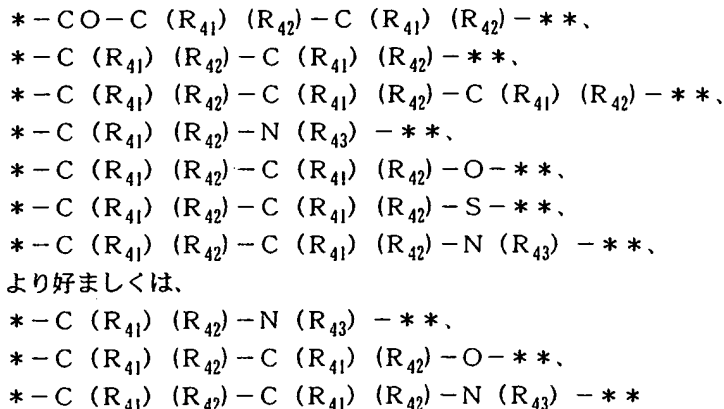
3) AがCOUPのカップリング位の隣の隣の原子で結合する場合



および は主薬酸化体とカップリング可能なカブラー

残基を表し(必ずしも環状構造を表すものではない)、・はカップリング位を表し、直線部分は非金属原子-非金属原子間結合を表す。

【0074】一般式 (I-1) (ここで、好ましくはC (I-1 G) で表される。) に対して好ましいAとして OUPは、(I-1 A)、(I-1 B)、(I-1 C)、(I-1 D)、(I-1 E)、(I-1 F) 又は



である。

【0075】式中、*、**、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} は上記と同義である。(一つの連結基中に二つ以上の $-C(R_{41})(R_{42})-$ が存在するときそれぞれの R_{41} および R_{42} は同じであっても異なってもよい。)一般式 (I-

2) (ここで、好ましくは、COUPは、(I-2 A)、(I-2 B)、(I-2 C)、(I-2 D)、(I-2 E)、(I-2 F) 又は (I-2 G) で表される。) に対して好ましいAとしては例えば以下のものを 50 挙げる事ができ、

17

$*-C(R_{41})(R_{42})-**$,
 $*-C(R_{41})(R_{42})-C(R_{41})(R_{42})-**$,
 $*-O-**, *-S-**, *-N(R_{43})-**$,
 $*-C(R_{41})(R_{42})-O-**, *$
 $*-C(R_{41})(R_{42})-S-**, *$
 $*-C(R_{41})(R_{42})-N(R_{43})-**$
 より好ましくは、
 $*-O-**, *-N(R_{43})-**$,
 $*-C(R_{41})(R_{42})-O-**, *$
 $*-C(R_{41})(R_{42})-N(R_{43})-**$
 である。

【0076】式中、*、**、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} は上記と同義である。(一つの連結基中に二つ以上の $-C(R_{41})(R_{42})-$ が存在するときそれぞれの R_{41} および R_{42} は同じであっても異なってもよい。)

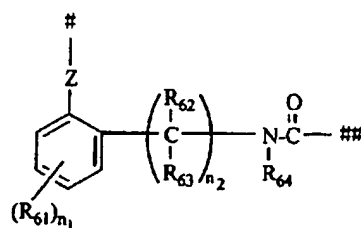
一般式(I-3) {ここで、好ましくはCOUPは、(I-3F)で表される。} に対して、好ましいAは、 $*-C(R_{41})(R_{42})-**, *-O-**, *-S-**, *-N(R_{43})-**$ であり、より好ましくは $*-O-**, *-N(R_{43})-**$ であり、 $*-N(R_{43})-**$ が特に好ましい。

【0077】式中、*、**、 R_{41} 、 R_{42} 、 R_{43} は上記と同義である。

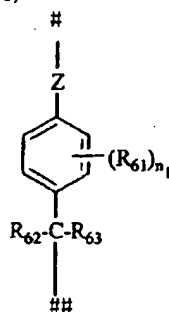
【0078】Bは写真性有用基またはその前駆体を表す。Bの好ましい態様は下記一般式(III)で表される。

【0079】 $\#-(T)k-PUG$ (III)

(T1)



(T3)



18

式中、#はEと連結する部位を表し、TはEから放出された後PUGを放出することができるタイミング基を表し、kは0乃至2の整数を、好ましくは0又は1を表し、PUGは写真性有用基を表す。

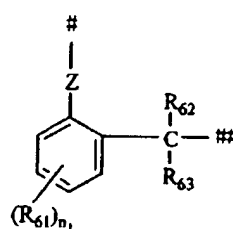
【0080】Tで表されるタイミング基として例えば米国特許第4146396号、同4652516号または同4698297号に記載のあるヘミアセタールの開裂反応を利用してPUGを放出する基、特開平9-114058号、米国特許第4248962号、同5719017号または同5709987号等に記載の分子内閉環反応を利用してPUGを放出する基、特公昭54-39727号、特開昭57-136640号、同57-154234号、特開平4-261530号、同4-211246号、同6-324439号、同9-114058号、米国特許第4409323号または同4421845号等に記載の π 電子を介した電子移動によってPUGを放出する基、特開昭57-179842号、特開平4-261530号、同5-313322号等に記載の二酸化炭素を生成してPUGを放出する基、米国特許第4546073に記載のイミノケタールの加水分解反応によってPUGを放出する基、西独公開特許第2626317号に記載のエステルの加水分解反応によってPUGを放出する基、あるいは、欧州特許第572084号に記載の亜硫酸イオンとの反応を利用してPUGを放出する基等を挙げることができる。

【0081】本発明のTで表されるタイミング基の好ましい例として例えば、以下のタイミング基が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

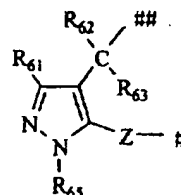
【0082】

【化4】

(T2)



(T4)



【0083】式中、#は求電子部位Eまたは##と結合する部位を表し、##はPUGまたは#と結合する位置を表す。Zは酸素原子または硫黄原子を表し、好ましくは酸素原子を表す。 R_{61} は置換基を表し、好ましくはR

31-、 $R_{32}CON(R_{33})-$ 、 $R_{31}SO_2N(R_{32})-$ 、 $R_{31}S-$ 、 $R_{31}O-$ 、 $R_{31}OCON(R_{32})-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCON(R_{34})-$ 、 $R_{32}(R_{33})NCO-$ 、 $R_{32}(R_{33})NSO_2-$ 、 $R_{31}OCO-$ 、ハロゲン原子、ニトロ基およびシアノ基を表す。ここで、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} および R_{34} は

19

上記と同義である。 R_{61} は R_{62} 、 R_{63} 、 R_{64} のいずれかと結合して環を形成してもよい。 n_1 は0～4の整数を表す。 n_1 が2以上の整数を表すときそれぞれの R_{61} は同じであっても異なってもよく、 R_{61} 同士で結合して環を形成してもよい。

【0084】 R_{62} 、 R_{63} および R_{64} は R_{32} と同義の基を表し、 n_2 は0または1を表す。 R_{62} と R_{63} とが結合してスピロ環を形成してもよい。 R_{62} および R_{63} は好ましくは水素原子または（炭素数1～20、好ましくは1～10の）脂肪族基であり、さらに好ましくは水素原子である。 R_{64} は好

20

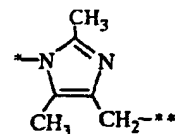
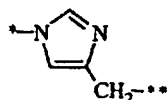
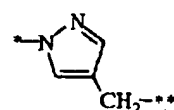
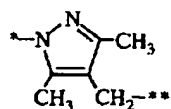
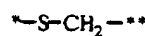
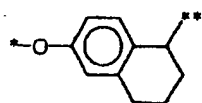
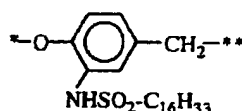
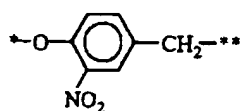
ましくは（炭素数1～20、好ましくは1～10の）脂肪族基または（炭素数6～20、好ましくは6～10の）アリール基である。 R_{65} は R_{32} 、 R_{32} (R_{33}) NCO 、 R_{32} (R_{33}) NSO_2 、 $R_{31}\text{OCO}$ 、 $R_{32}\text{CO}$ を表す。ここで、 R_{31} 、 R_{32} および R_{33} は上記と同義である。 R_{65} は好ましくは R_{32} を表し、さらに好ましくは炭素数6～20のアリール基を表す。

【0085】以下にタイミング基の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

【0086】

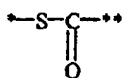
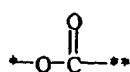
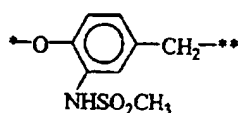
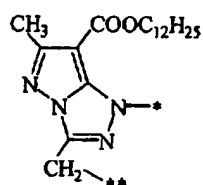
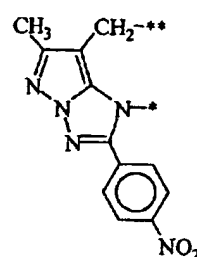
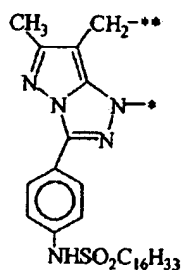
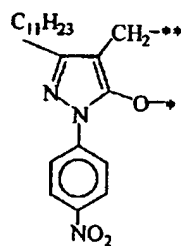
10 【化5】

*は求電子部位Eと結合する部位を表し、**はPUGと結合する位置を表す。



【0087】

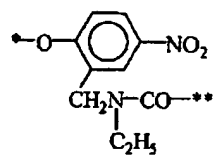
【化6】



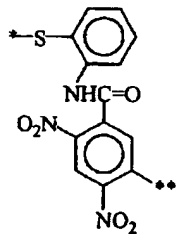
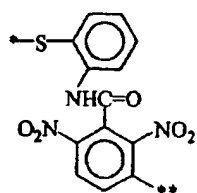
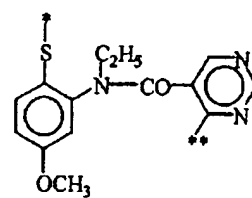
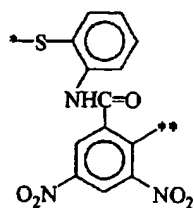
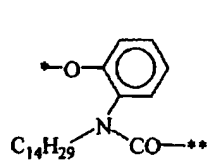
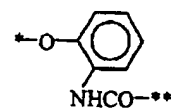
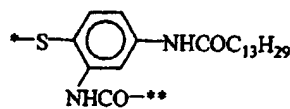
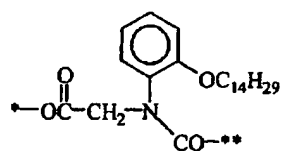
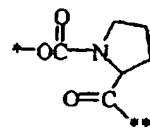
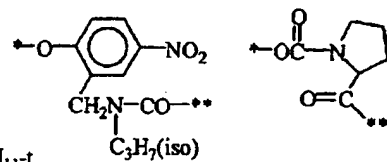
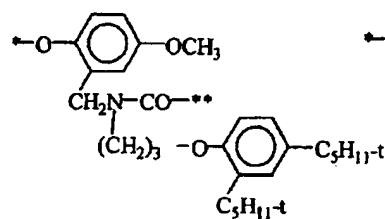
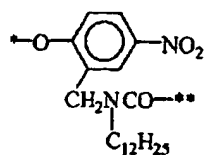
【0088】

50 【化7】

21



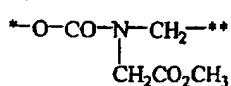
22



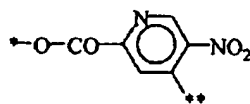
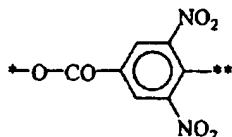
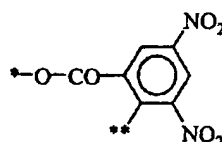
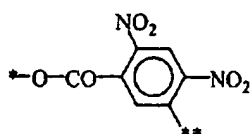
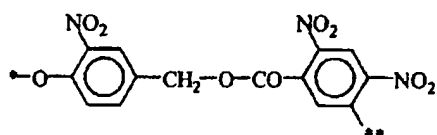
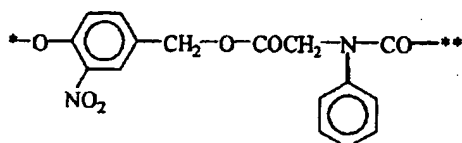
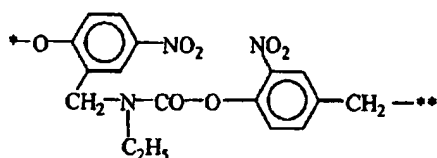
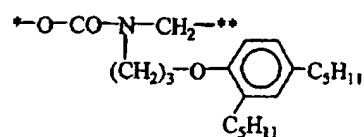
【 0 0 8 9 】

30 【化 8】

23



24



【0090】PUGで表される写真性有用基は、当該技術分野で公知のいずれのPUGであってもよい。

【0091】それらの例には、現像抑制剤、漂白促進剤、現像促進剤、色素、漂白抑制剤、カプラー、現像主薬、現像補助薬、還元剤、ハロゲン化銀溶剤、銀錯形成剤、定着剤、画像トナー、安定化剤、硬膜剤、タンニング剤、カブリ剤、紫外線吸収剤、カブリ防止剤、造核剤、化学増感剤もしくは分光増感剤、減感剤、および蛍光増白剤が含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0092】好ましくは、PUGは現像抑制剤（例えば、米国特許第3227554号、同第3384657号、同第3615506号、同第3617291号、同第3733201号、同第5200306号および英国特許第1450479号に記載の現像抑制剤）、漂白促進剤（例えば、Research Disclosure 1973年Item No. 11449号、欧州特許第193389号、米国特許第4959299号、同第4912024号および同第5318879号に記載の漂白促進剤）、色素（例えば、米国特許第3880658号、同第3931144号、同第3932380号、同第3932381号および同第39429987号に記載の色素）、カプラー（例えば、米

30 国特許第2998314号、同第2808329号、同第2689793号、同第2742832号および同第5348847号に記載のカプラー）、現像補助薬（例えば米国特許第4859578号や特開平10-48787に記載の現像補助薬）、現像促進剤（例えば米国特許第4390618や特開平2-56543に記載の現像促進剤）、還元剤（例えば特開昭63-109439や同63-128342に記載の還元剤）、蛍光増色剤（例えば米国特許4774181や同5236804に記載の蛍光増色剤）であり、PUGの共役酸のpKaは1.3以下、より好ましくは1.1以下であることが好ましい。

40 【0093】PUGはより好ましくは現像抑制剤であり、好ましい現像抑制剤としてはメルカプトテトラゾール誘導体、メルカプトトリアゾール誘導体、メルカプトチアジアゾール誘導体、メルカプトオキサジアゾール誘導体、メルカプトイミダゾール誘導体、メルカプトベンズイミダゾール誘導体、メルカプトベンズチアジアゾール誘導体、メルカプトベンズオキサゾール誘導体、テトラゾール誘導体、1,2,3-トリアゾール誘導体、1,2,4-トリアゾール誘導体もしくはベンゾトリアゾール誘導体等を挙

50

げることができる。

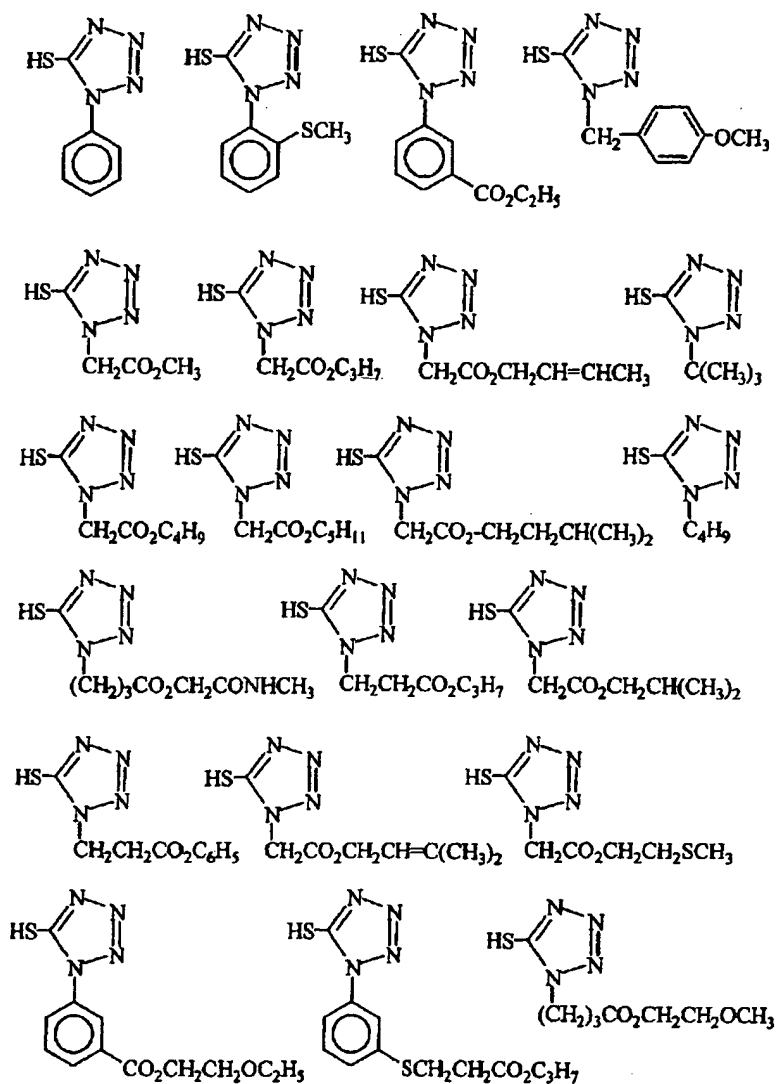
25

26

【0094】以下に好ましい現象抑制剤の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

【0095】

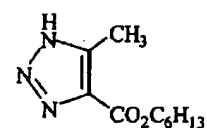
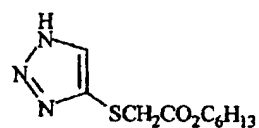
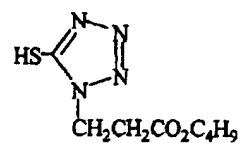
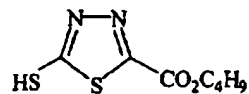
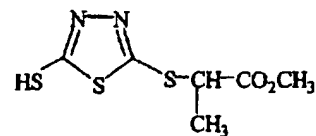
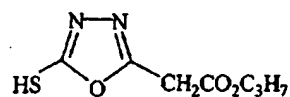
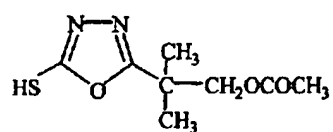
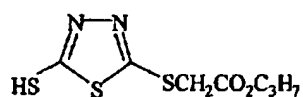
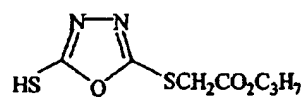
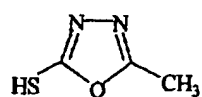
【化9】



【0096】

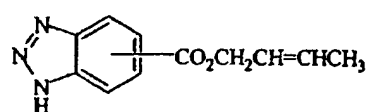
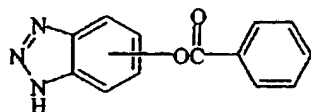
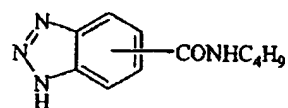
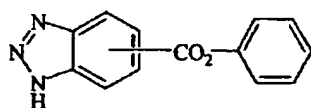
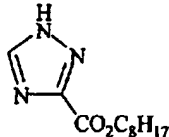
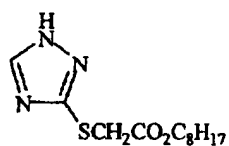
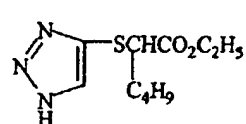
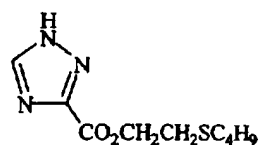
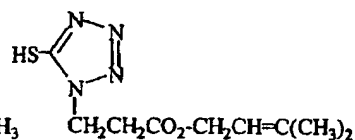
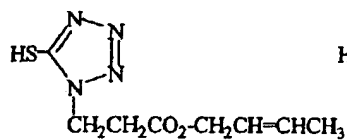
【化10】

27



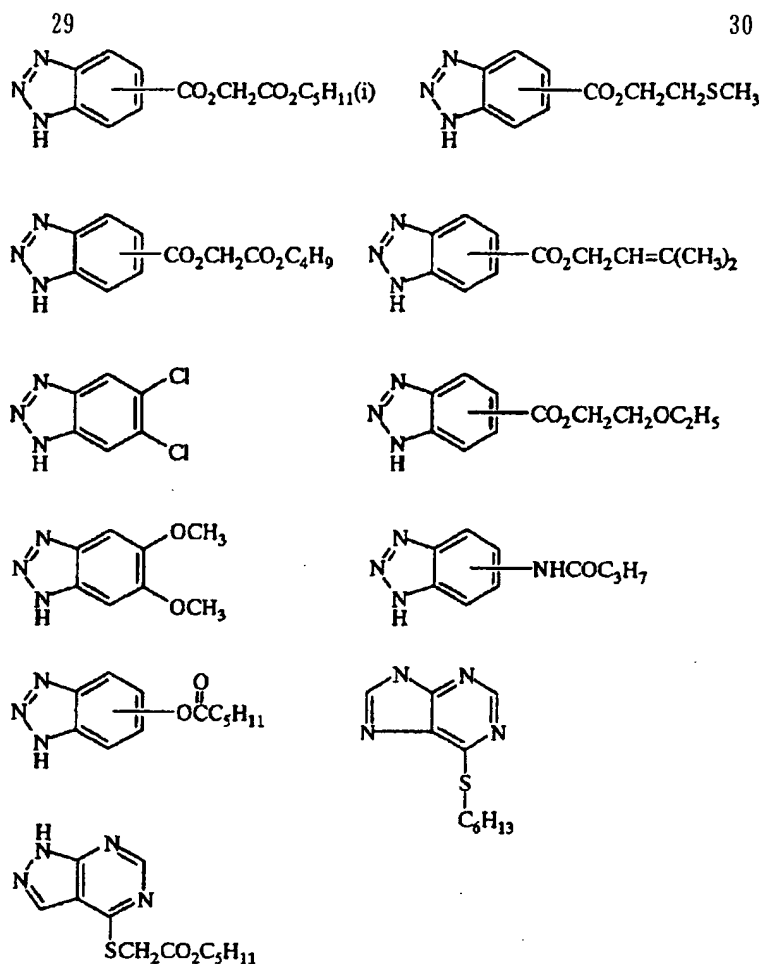
【0097】

【化11】



【0098】

【化12】



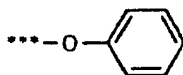
【0099】尚、本発明においては少なくとも以下の基はPUGではない。

【0100】

【化13】

***-OR₇₁

***-SR₇₂



【0101】式中***は前記Eで表される求電子部位またはTで表されるタイミング基と連結する部位を表し、R₇₁は置換または無置換の脂肪族基を表し、R₇₂は無置換の脂肪族基を表す。

【0102】本発明の好ましい態様は上記一般式(I-2)または(I-3)で表されるものであり、(I-

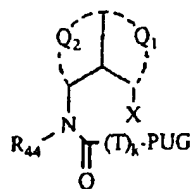
3)がより好ましい(一般式(I-2)、(I-3)においてA、E、B及びそれらの好ましい範囲は上記で説明したものと同義である。))。

【0103】一般式(I-3)の更に好ましい態様は下記一般式(I-3a)で表され、より好ましくは下記一般式(I-3b)で表され、特に好ましくは一般式(I-3c)で表される。また、一般式(I-3c)とArNH₂で表される芳香族アミン系現像主薬の酸化体(Ar'=NH)との反応で得られる環化体の構造は一般式(IV)で表すことができる。

【0104】

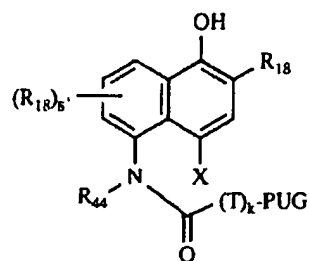
【化14】

31

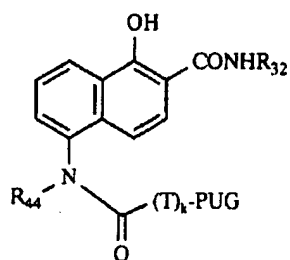


(I-3a)

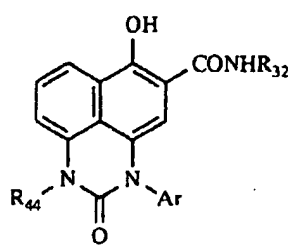
32



(I-3b)



(I-3c)



(IV)

【0105】式中 Q_1 、 Q_2 はそれぞれ5または6員の環を形成し、かつ、Xのつけ根の原子で現像主薬酸化体とカップリング反応を引き起こすのに必要な非金属原子群であり、X、T、k、PUG、 R_{18} 、 R_{32} は上記と同義である。 s' は、0～4の整数を表す。 R_{44} は水素原子、脂肪族基、アリール基または複素環基を表し、好ましくは脂肪族基、アリール基、複素環基を表し、より好ましくは脂肪族基を表す（それぞれの脂肪族基、アリー

ル基、複素環基は R_{31} で説明したものと同義である。）。

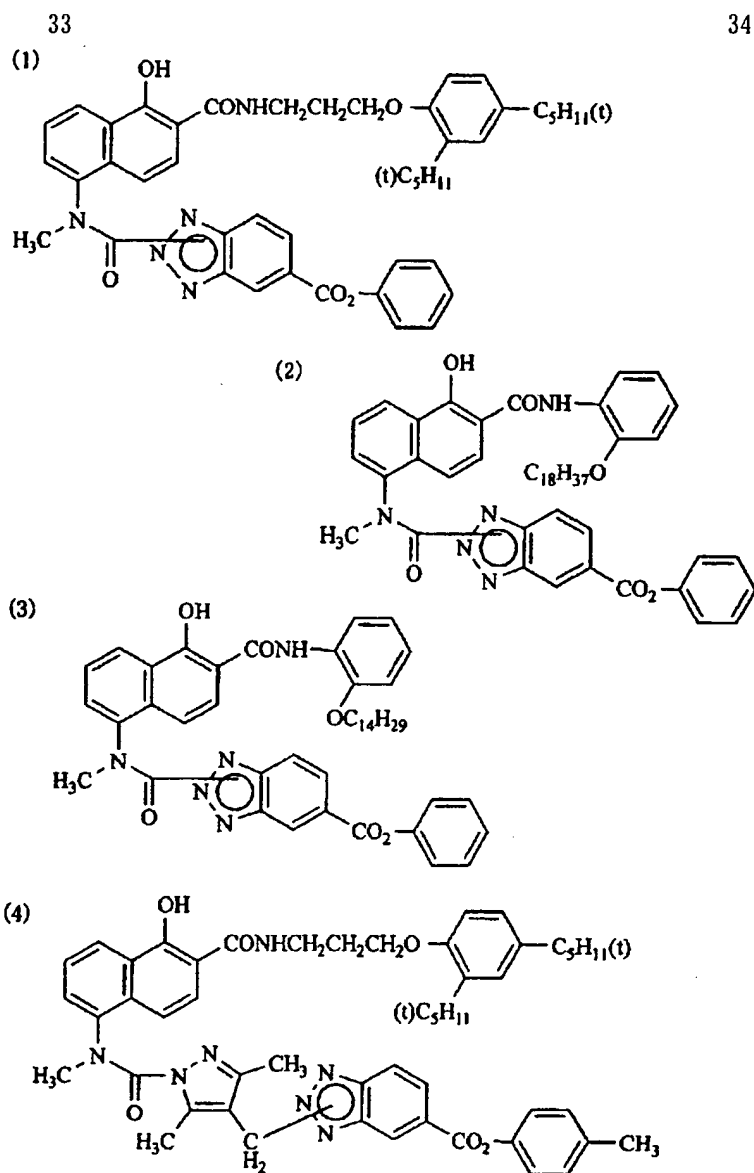
【0106】以下に本発明の感光材料において用いるカプラーの具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。

【0107】

【化15】

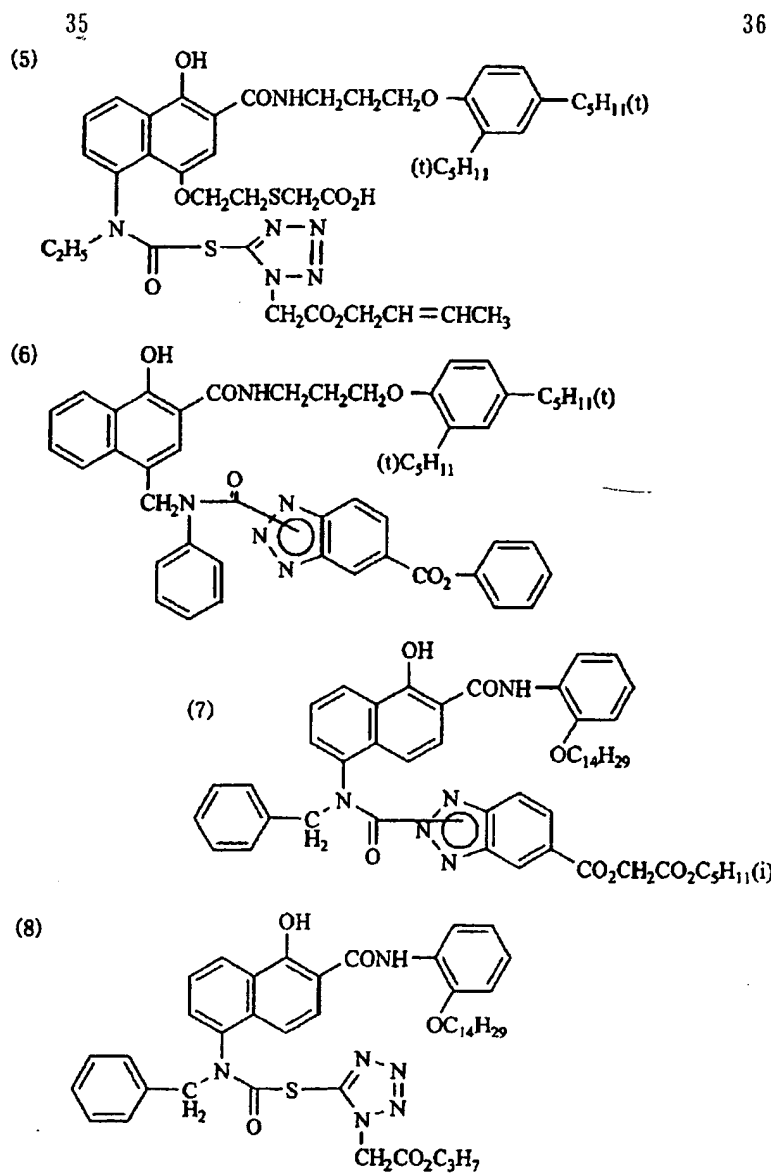
33

34



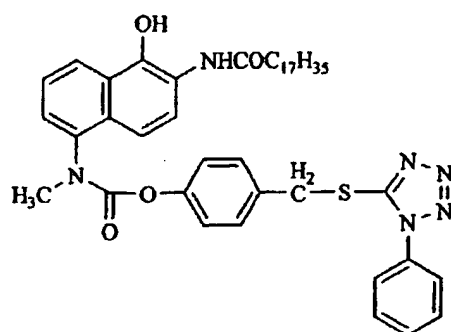
[0 1 0 8]

[化 1 6]



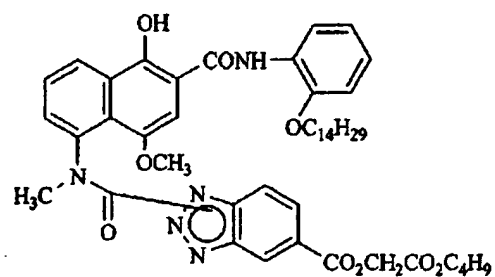
【 0 1 0 9 】

【 化 1 7 】

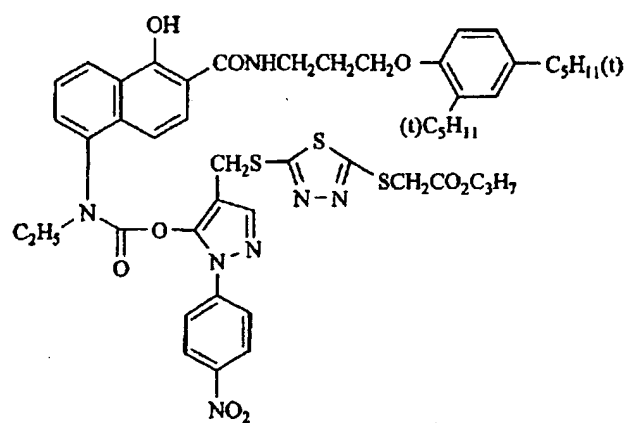
37
(9)

38

(10)

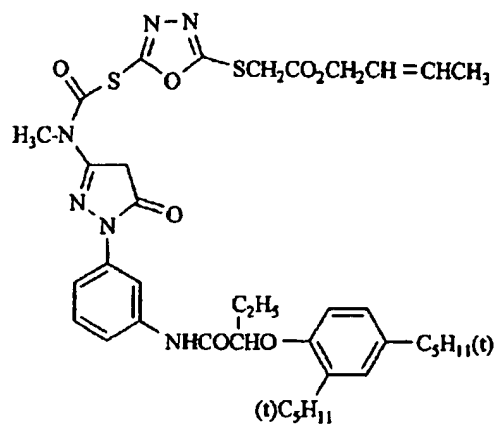


(11)



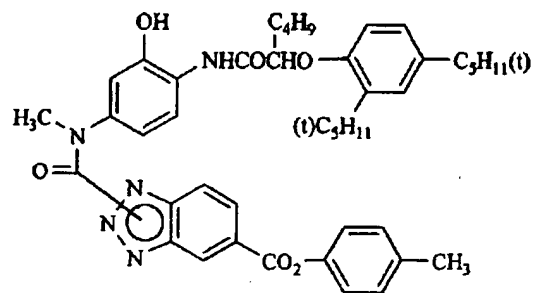
【0110】

【化18】

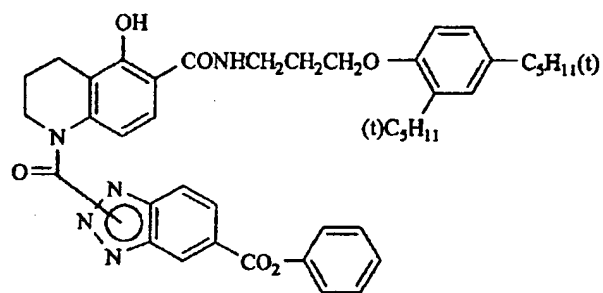
39
(12)

40

(13)

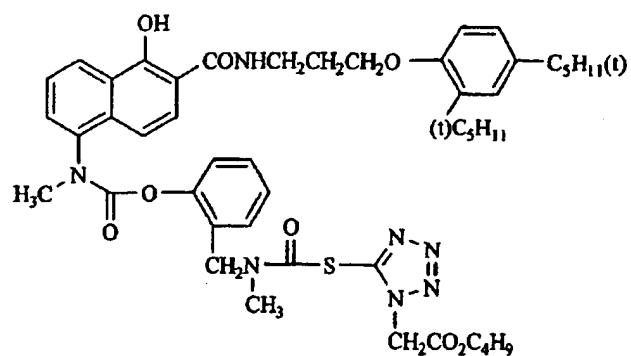


(14)



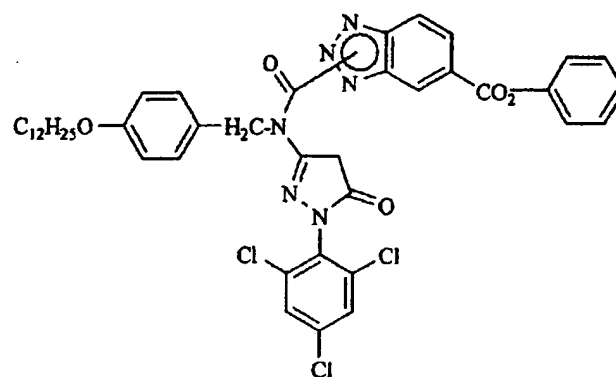
【 0 1 1 1 】

30 【化 1 9】

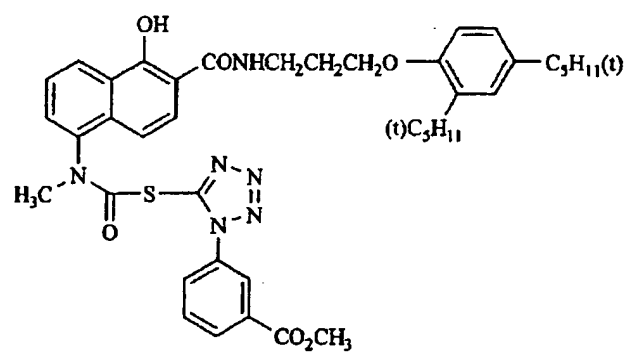
41
(15)

42

(16)

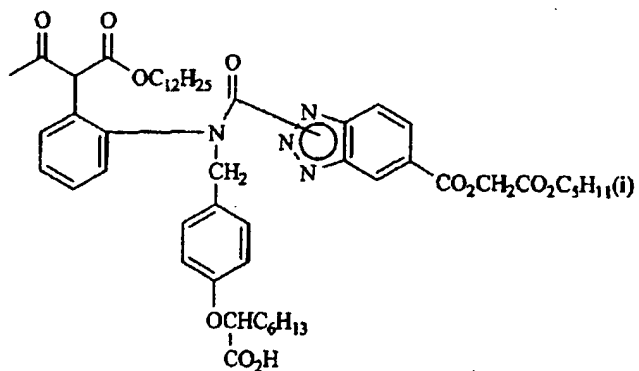


(17)



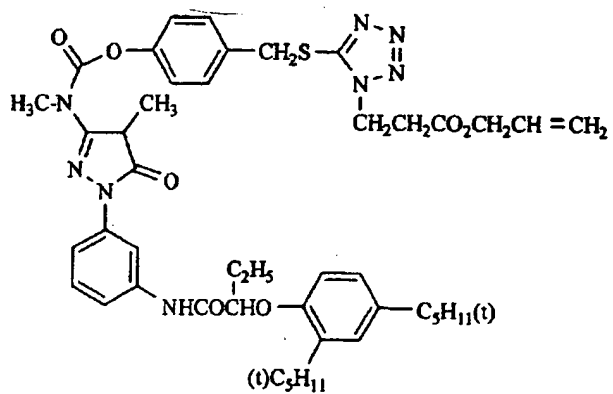
【 0 1 1 2 】

【 化 2 0 】

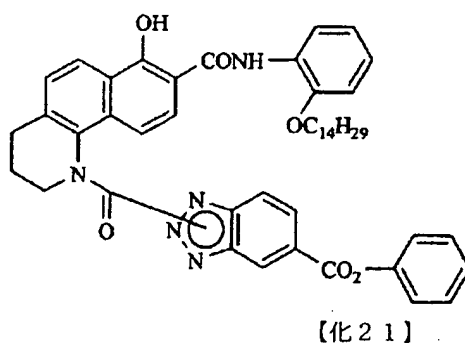
43
(18)

44

(19)



(20)



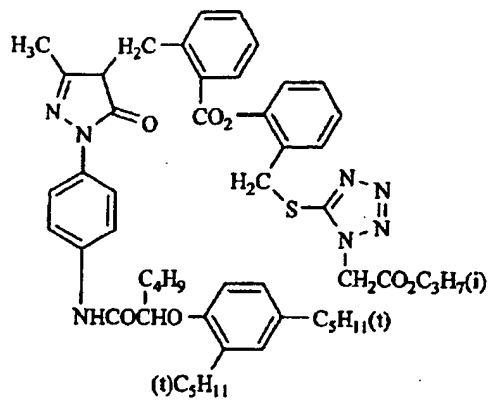
【0113】

【化21】

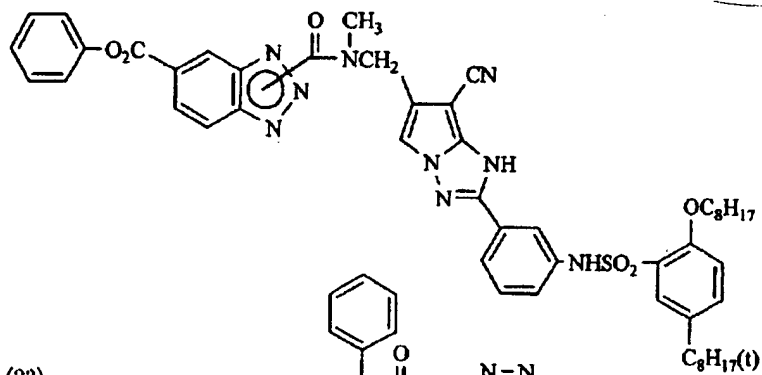
45

46

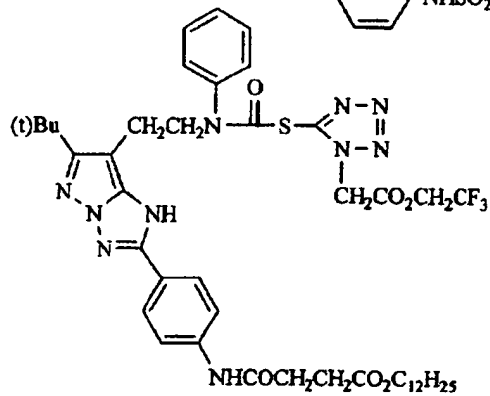
(21)



(22)



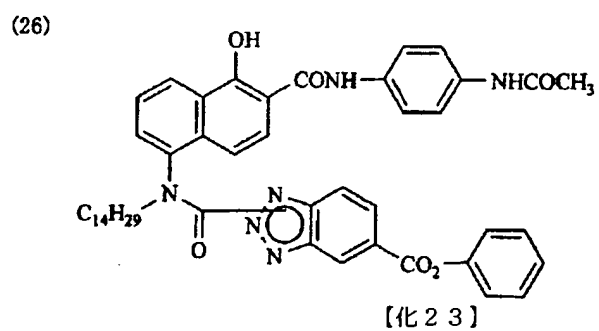
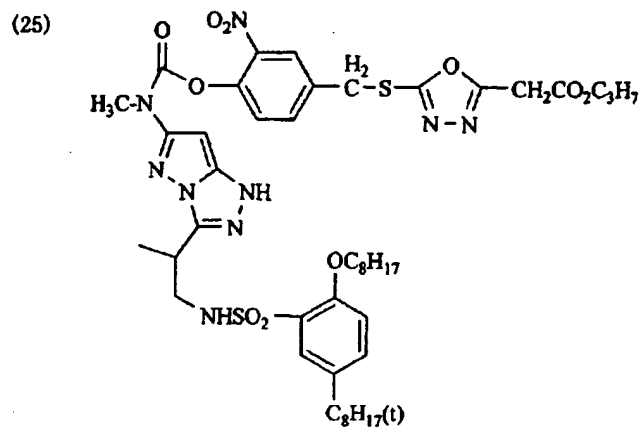
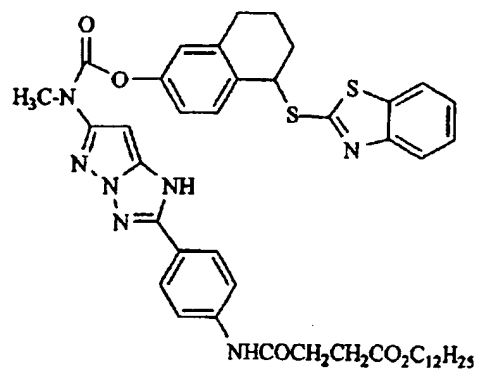
(23)



【 0 1 1 4 】

【化 2 2】

48



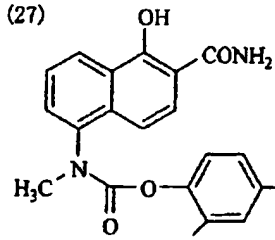
【0 1 1 5】

【化 2 3】

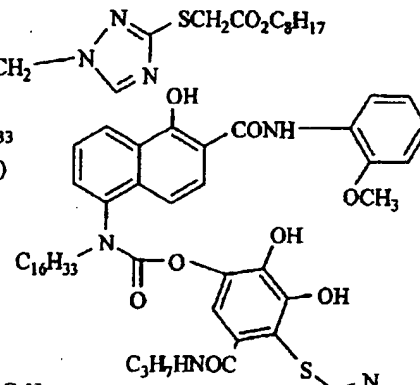
49

50

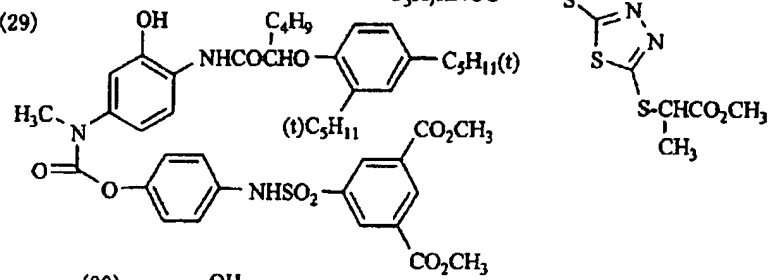
(27)



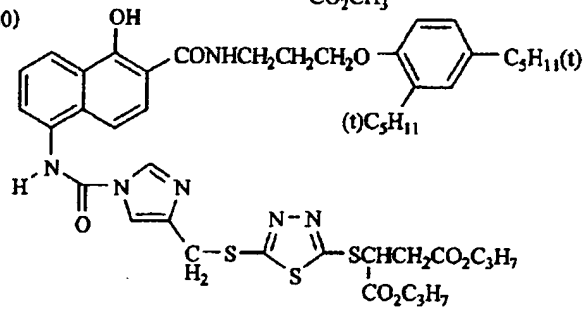
(28)



(29)

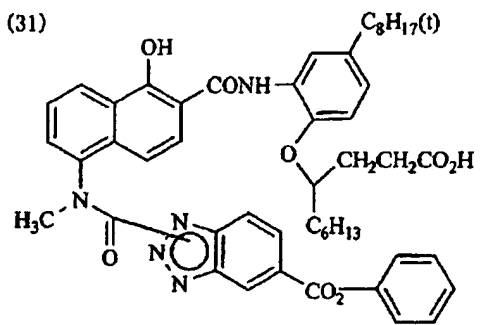


(30)



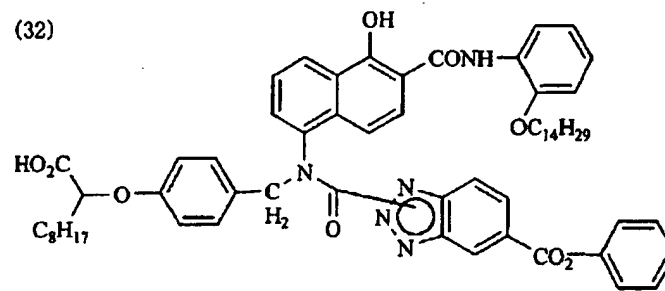
【 0 1 1 6 】

30 【化 2 4】

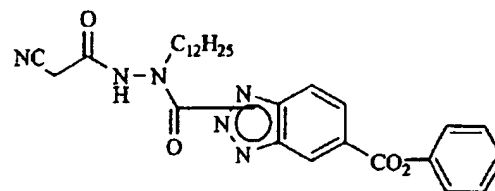
51
(31)

52

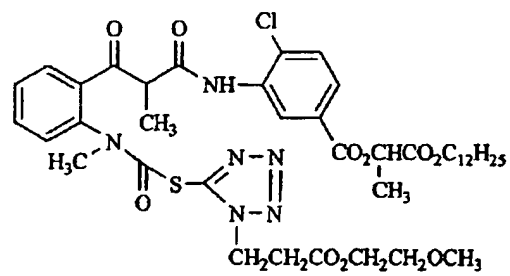
(32)



(33)



(34)



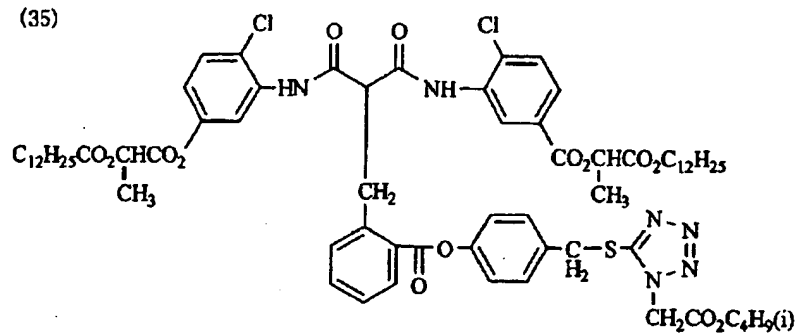
【0117】

【化25】

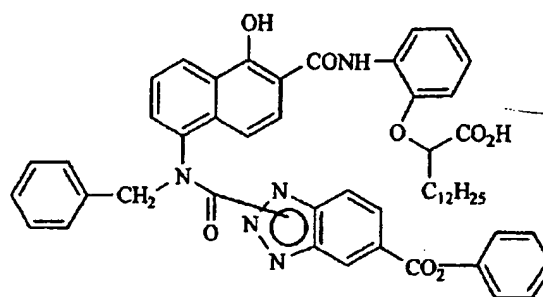
53

54

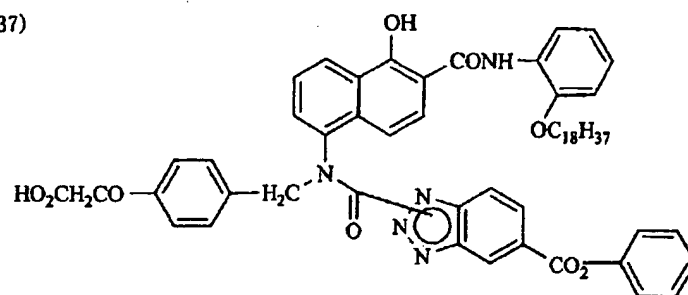
(35)



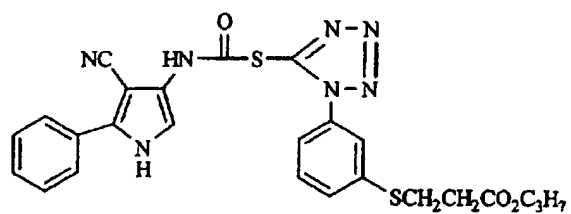
(36)



(37)



(38)



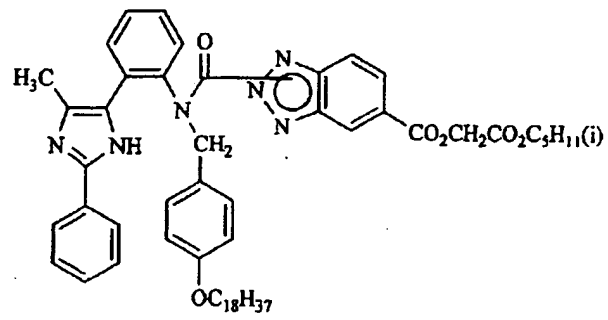
【 0 1 1 8 】

【 化 2 6 】

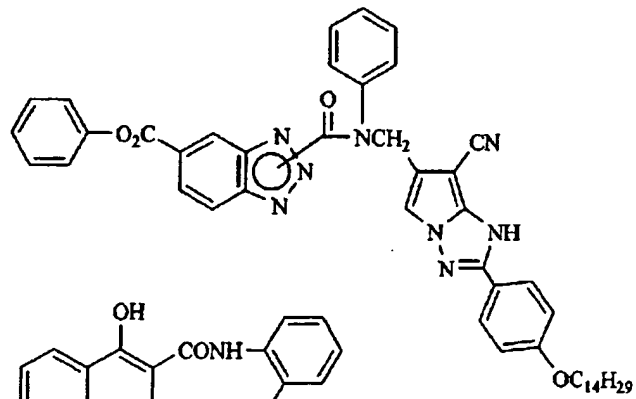
55

56

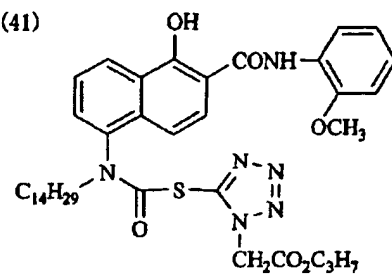
(39)



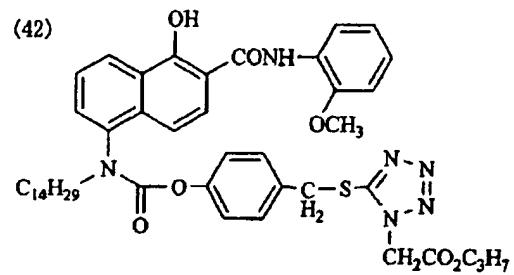
(40)



(41)

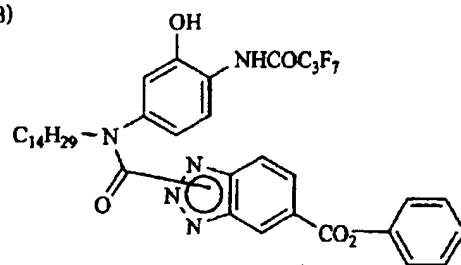


(42)



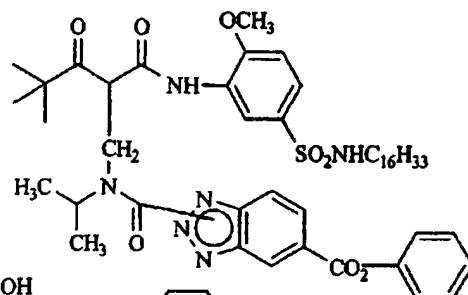
【 0 1 1 9 】

【 化 2 7 】

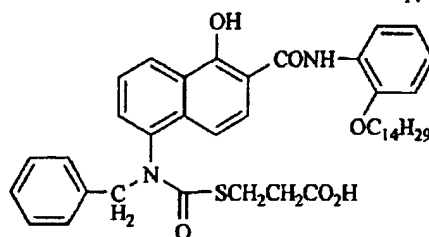
57
(43)

58

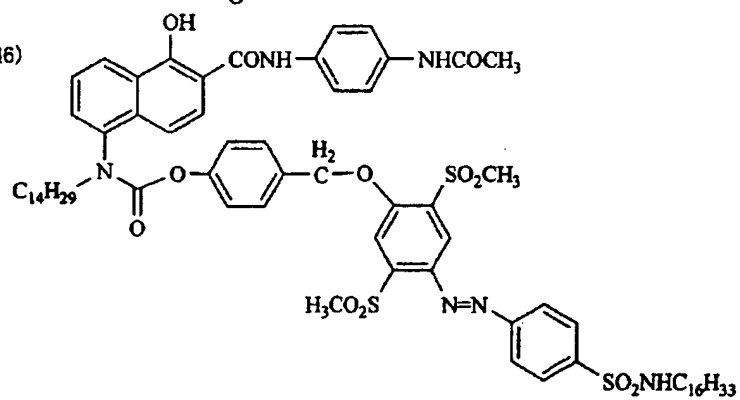
(44)



(45)



(46)



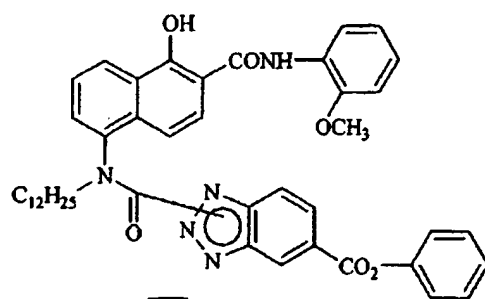
【 0 1 2 0 】

【 化 2 8 】

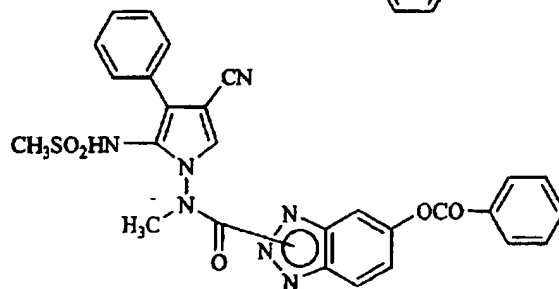
59

60

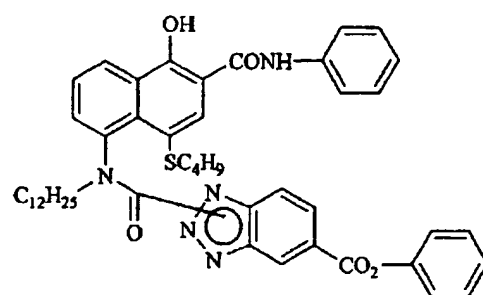
(47)



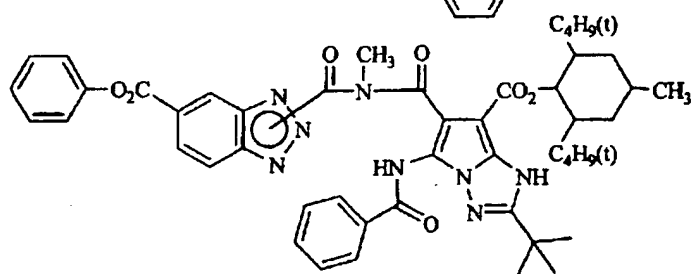
(48)



(49)

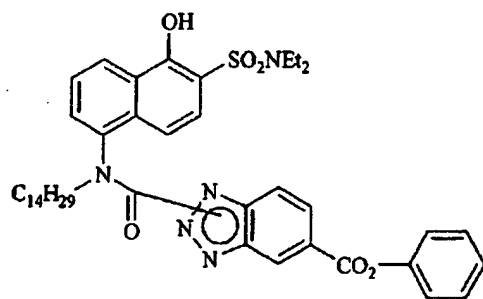


(50)



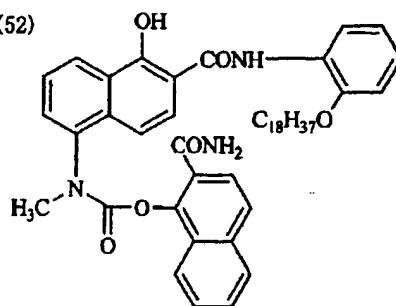
【 0 1 2 1 】

【 化 2 9 】

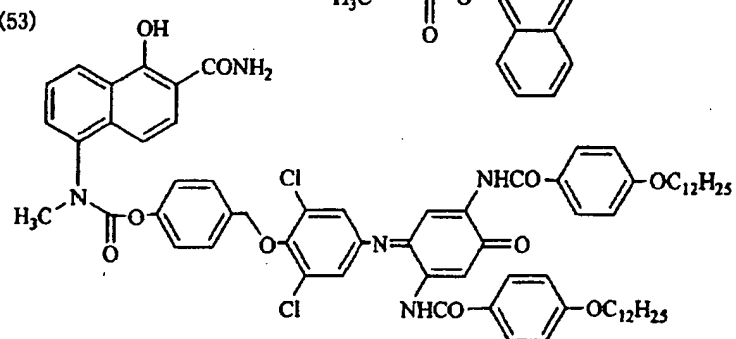
61
(51)

62

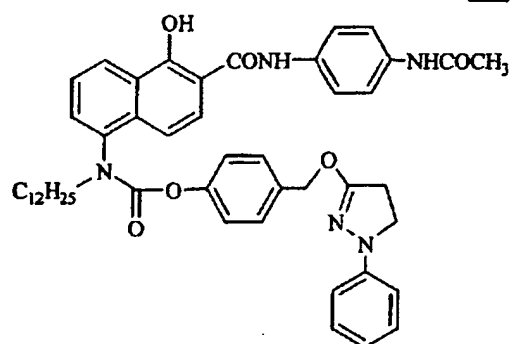
(52)



(53)

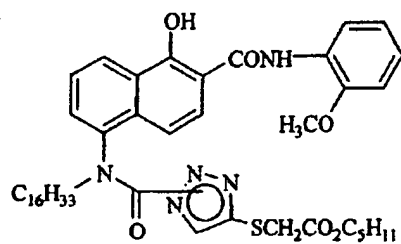


(54)



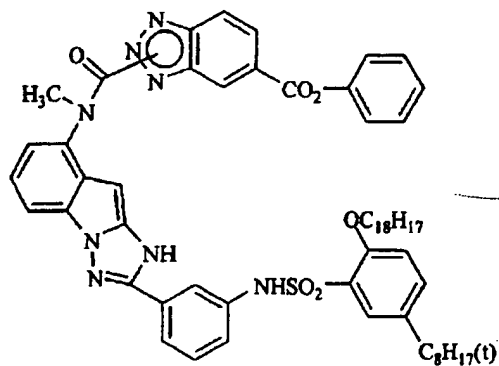
[0 1 2 2]

[化 3 0]

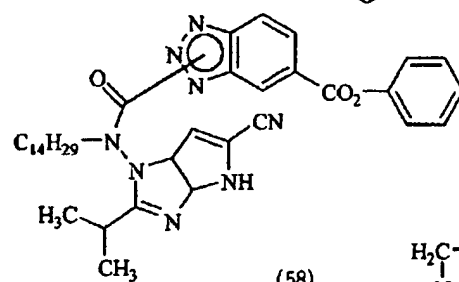
63
(55)

64

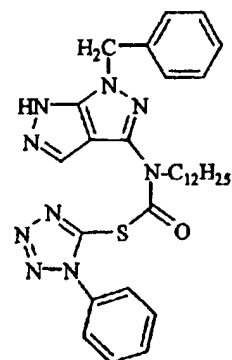
(56)



(57)



(58)



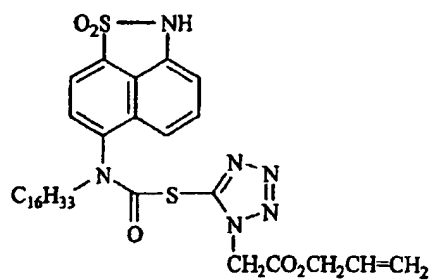
【 0 1 2 3 】

【 化 3 1 】

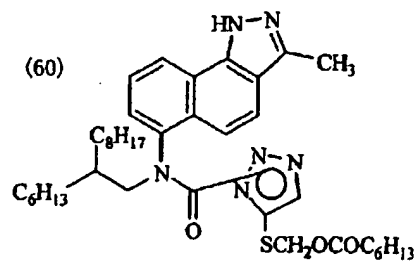
65

66

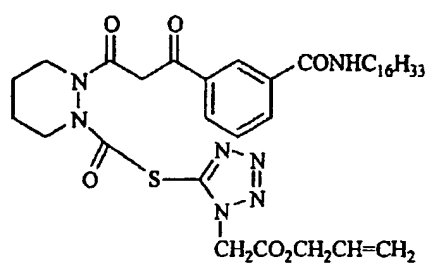
(59)



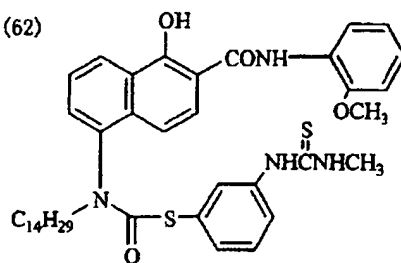
(60)



(61)

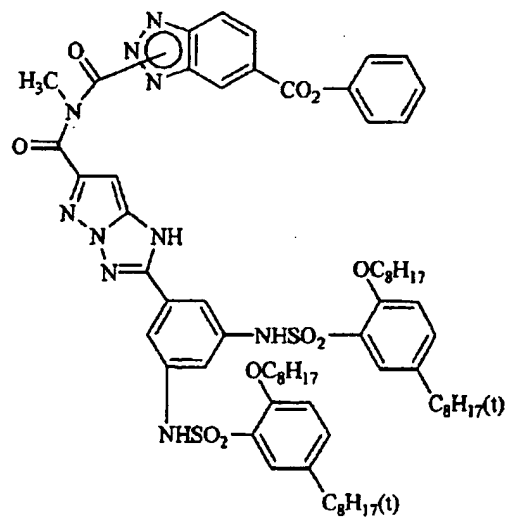


(62)



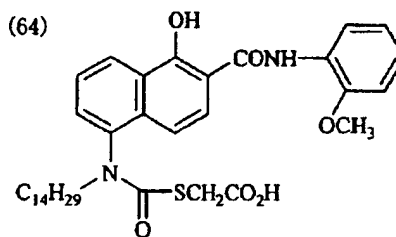
【 0 1 2 4 】

30 【化 3 2】

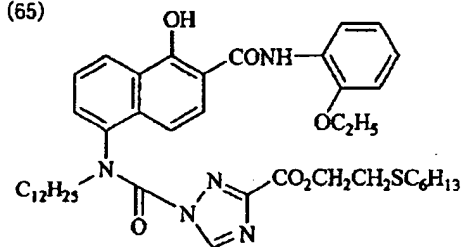
67
(63)

68

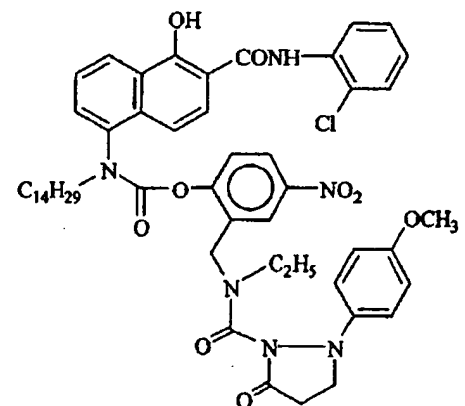
(64)



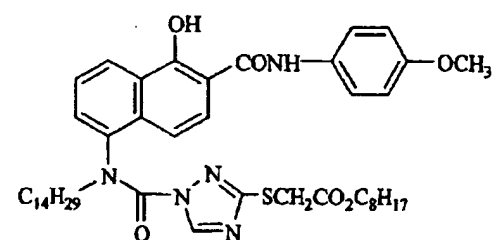
(65)

[0 1 2 5]
[化 3 3]

30 (66)



(67)

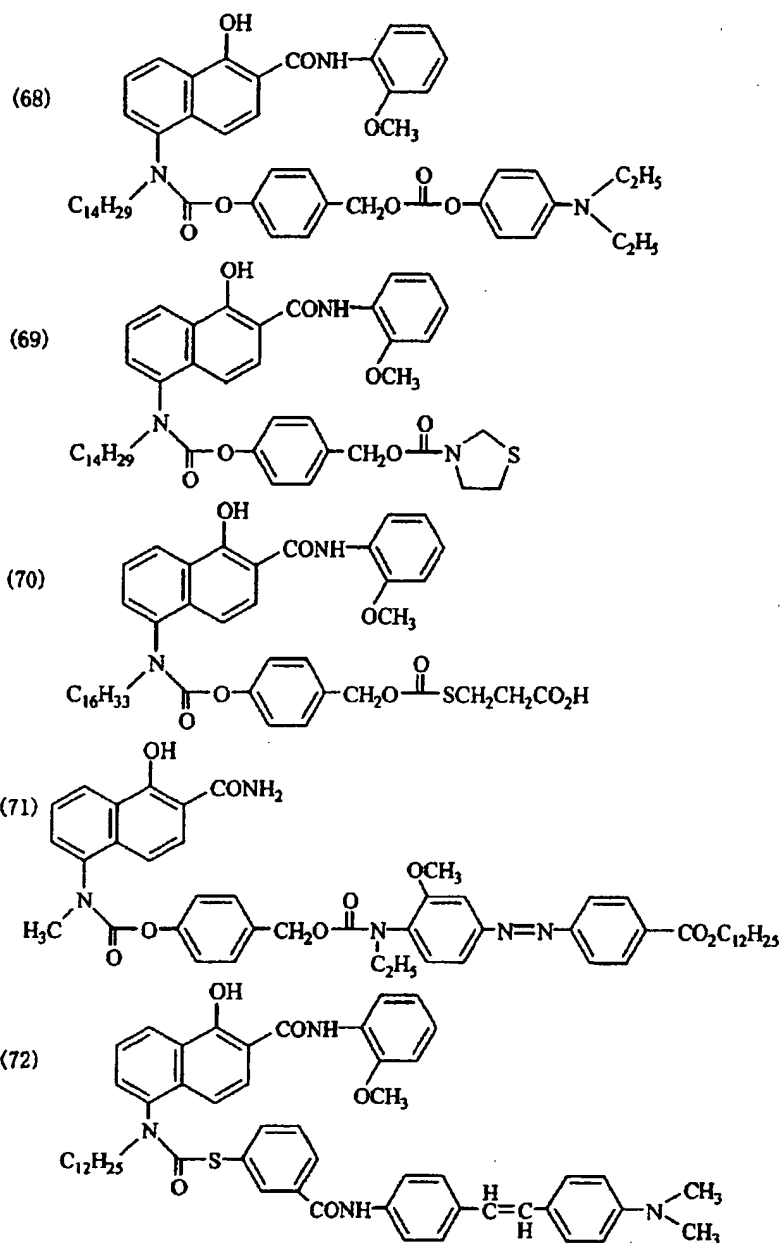


50 [0 1 2 6]

69

70

【化34】

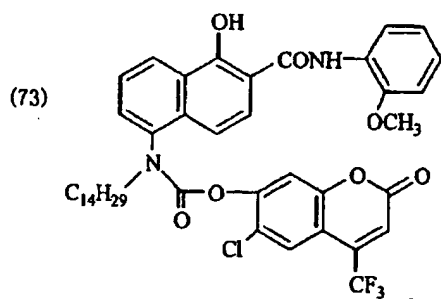


【0127】

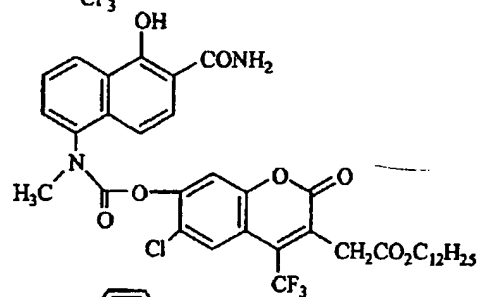
【化35】

71

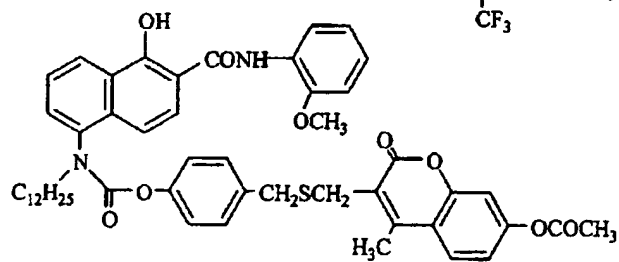
72



(74)

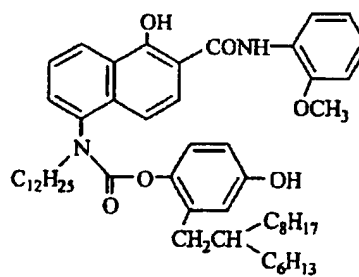
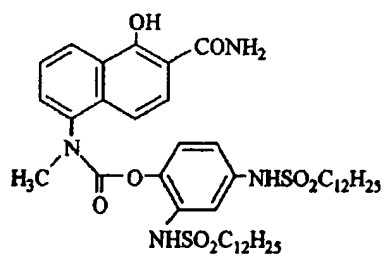


(75)



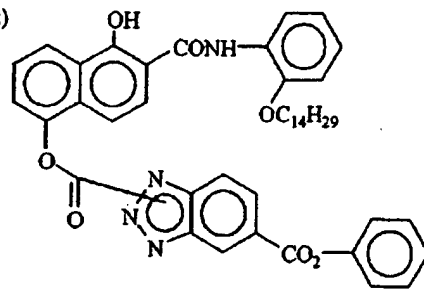
(76)

(77)



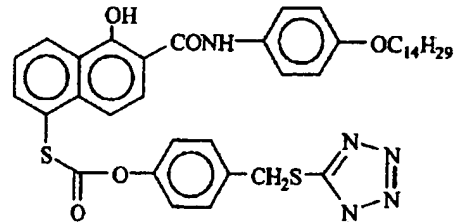
【 0 1 2 8 】

【 化 3 6 】

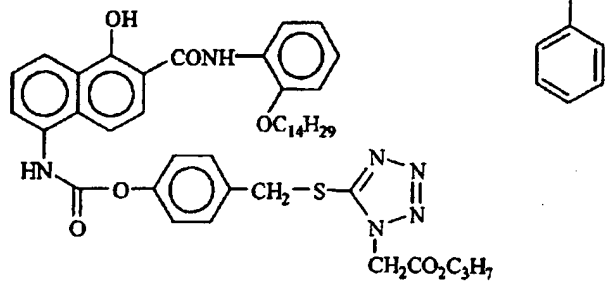
73
(78)

74

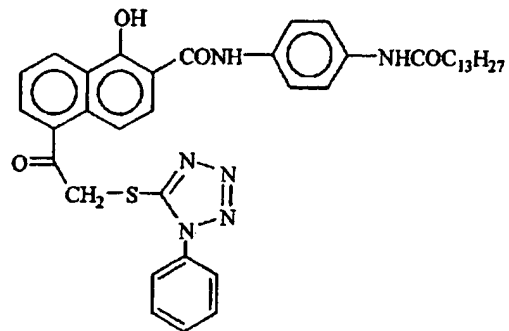
(79)



(80)



(81)



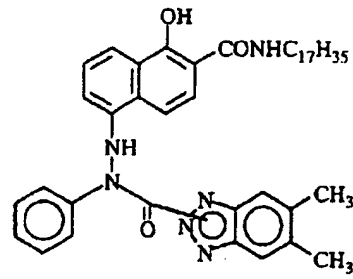
【 0 1 2 9 】

【 化 3 7 】

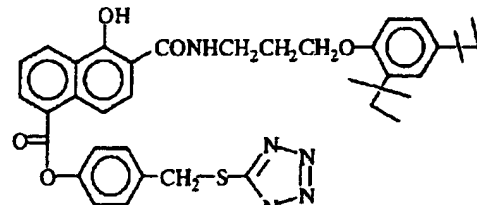
75

76

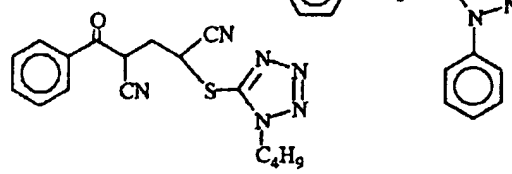
(82)



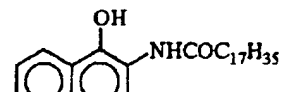
(83)



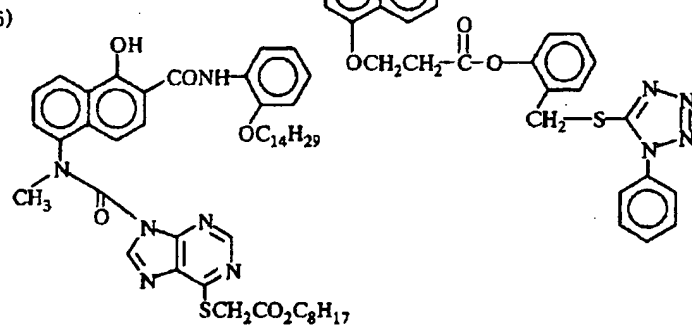
(84)



(85)

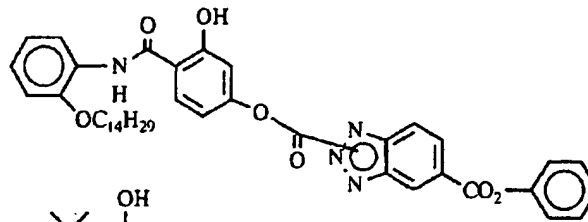


(86)



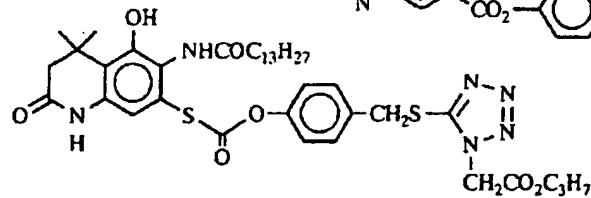
【 0 1 3 0 】

30 【化 3 8】

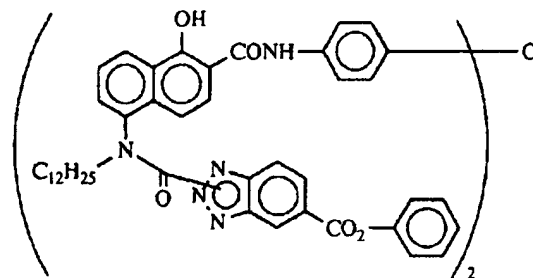
77
(87)

78

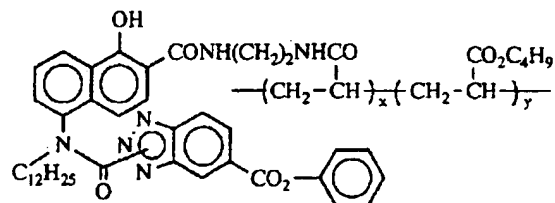
(88)



(89)



(90)



x : y = 70 : 30 (モル比)

【0131】以下に本発明のカブラーの具体的合成例を 30 を合成した。
示す。

【0133】

【0132】化合物例(3)のカブラーの合成

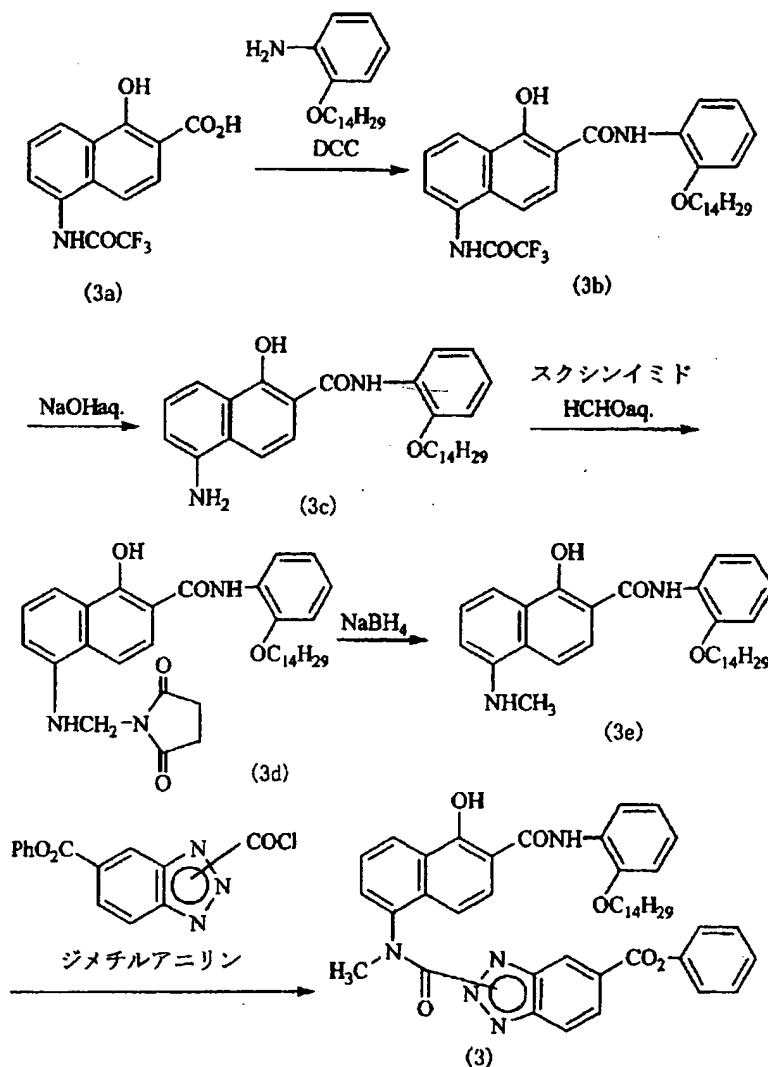
【化39】

以下のスキームにしたがって化合物例(3)のカブラー

79

化合物例 (3) のカプラーの合成

80



【 0 1 3 4 】 化合物3bの合成

化合物3a (50g) と *o*-テトラデシルオキシアニン (51.1g) の *N,N*-ジメチルアセトアミド (250ミリリットル (以下、「mL」と表記する) 溶液) に 30℃ にてジシクロヘキシルカルボジイミド (41.3g) の *N,N*-ジメチルアセトアミド (60mL) 溶液を滴下した。反応液を 50℃ にて 1 時間攪拌した後、酢酸エチル (250mL) を加えて 20℃ まで冷却した。反応液を吸引ろ過後、ろ液に 1N 塩酸水 (250mL) を加え分液した。有機層にヘキサン (100mL) を加え、析出した結晶をろ過、アセトニトリルで洗浄後、乾燥することにより化合物3b (71g) を得た。

【 0 1 3 5 】 化合物3cの合成

化合物3b (71g) のメタノール (350mL) / テトラヒドロフラン (70mL) 溶液に水酸化ナトリウム (30g) 水溶液 (150mL) を滴下し、窒素雰囲気下、60℃ にて 1 時間攪拌した。反応液を 20℃ まで冷却後、濃塩酸を系が酸性になるまで滴下した。析出した結晶をろ過、水洗、アセトニトリルで洗浄後、乾燥することにより化合物3c (63g) を得た。

【 0 1 3 6 】 化合物3dの合成

化合物3c (20g)、コハク酸イミド (5.25g) および 37% ホルマリン水溶液 4.3mL のエタノール溶液 (150mL) を 5 時間攪拌、還流した。20℃ まで冷却後、析出した結晶をろ過、乾燥することにより化合物3d (16g) を得た。

【 0 1 3 7 】 化合物3eの合成

化合物3d (7g) のジメチルスルホキシド (70mL) 溶液に 60℃ にて水素化ホウ素ナトリウム (1.32g) を 70℃ を越えない程度にゆっくり加えた後、その温度で 15 分攪拌した。反応液を 1N 塩酸水 (100mL) にゆっくり加えた後、酢酸エチル (100mL) で抽出した。有機層を水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮した。ショートバスカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン = 2/1) で原点成分を除去後、酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより化合物3e (3.3g) を得た。

【 0 1 3 8 】 化合物 (3) の合成

炭酸ビス (トリクロロメチル) (1.98g) のジクロロメタン (80mL) 溶液にフェノキシカルボニルベンゾトリアゾール (4.78g) および *N,N*-ジメチルアニリン (2.42g) のジクロロメタン (100mL) / 酢酸エチル (200mL) 溶液を滴下し、20

81

℃で2時間攪拌した(溶液S)。

【0139】化合物3e (2.0g) およびジメチルアニリン (0.60g) のテトラヒドロフラン (20mL) / 酢酸エチル (20mL) 溶液に10℃にて上記溶液Sを120mL滴下後、20℃にて2時間攪拌した。反応液を1N塩酸水 (200mL) にゆっくり加えた後、酢酸エチル (200mL) で抽出した。有機層を水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮した。カラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/5) 精製後、酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより1.3g (m.p. = 138-140℃) の例示化合物 (3) を得た (化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルより行った。)

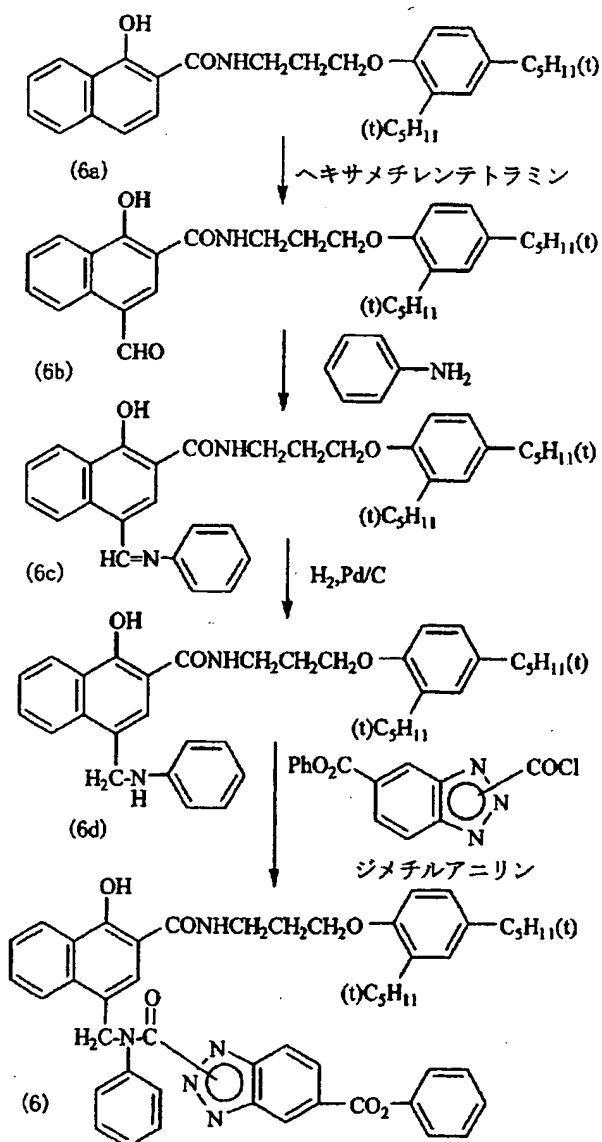
【0140】化合物例 (6) のカプラーの合成

以下のスキームにしたがって化合物例 (6) のカプラーを合成した。

【0141】

【化40】

化合物例 (6) のカプラーの合成



82

【0142】化合物6bの合成

化合物6a (23.1g)、ヘキサメチレンテトラミン (7.1g)、 $N_2S_2O_3$ (6.3g) を氷酢酸 (150mL) 中90℃で4時間攪拌した。20℃まで冷却後、析出した結晶をろ過し、少量のメタノールで洗浄、乾燥して化合物6b (19.8g) を得た。

【0143】化合物6dの合成

化合物6b (15.0g) およびアニリン (3.0g) のトルエン (200mL) 溶液を、水分を除去しながら5時間攪拌、還流した。20℃まで冷却後酢酸エチル (100mL) を加え、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮して粗化合物6cを得た。粗化合物6cに10%-Pd/C (5g) および酢酸エチル (200mL) を加え、20kg/cm²の水素雰囲気下室温で3時間攪拌した。触媒をろ別後、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより化合物6d (13.0g) を得た。

【0144】化合物 (6) の合成

化合物6d (2.5g) およびN,N-ジメチルアニリン (0.55g) の酢酸エチル (10mL) 溶液に10℃にて上記溶液S (100mL) を滴下後、20℃にて2時間攪拌した。反応液を1N塩酸水 (200mL) にゆっくり加えた後、酢酸エチル (200mL) で抽出した。有機層を水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮した。カラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン1/3) 精製後、酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより2.3g (m.p. = 150-152℃) の例示化合物 (6) を得た (化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った。)

【0145】化合物例 (16) のカプラーの合成

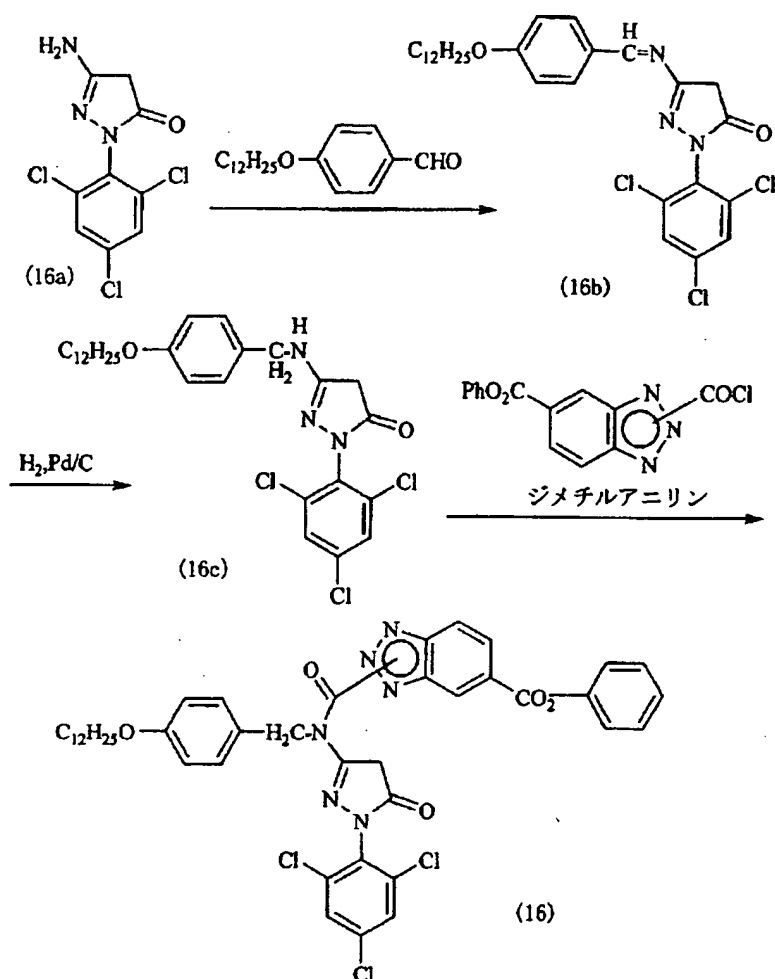
以下のスキームにしたがって化合物例 (16) のカプラーを合成した。

【0146】

【化41】

83

化合物例 (16) のカプラーの合成



84

【0147】化合物16bの合成

化合物16a (27.8g) およびp-ドデシルオキシベンズアルデヒド (29g) を窒素気流下120℃で1時間攪拌後、室温まで冷却した。反応残さをカラム精製 (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/3) することにより化合物16b (17.3g) を得た。

【0148】化合物16cの合成

化合物16b (17.3g) に10%-Pd/C (4g) および酢酸エチル (250 mL) を加え、20kg/cm²の水素雰囲気下室温で3時間攪拌した。触媒をろ別後、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより化合物16c (12.5g) を得た。

【0149】化合物 (16) の合成

化合物16c (4.4g) およびN,N'-ジメチルアニリン (1.1g) の

テトラヒドロフラン (30mL)/酢酸エチル (30mL) 溶液に10℃にて上記溶液Sを200mL滴下後、20℃にて2時間攪拌した。反応液を1N塩酸水 (250mL) にゆっくり加えた後、酢酸エチル (250mL) で抽出した。有機層を水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧にて濃縮した。カラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/5) 精製することにより2.9gの例示化合物 (16) を得た。(化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った。)

化合物例 (40) のカプラーの合成

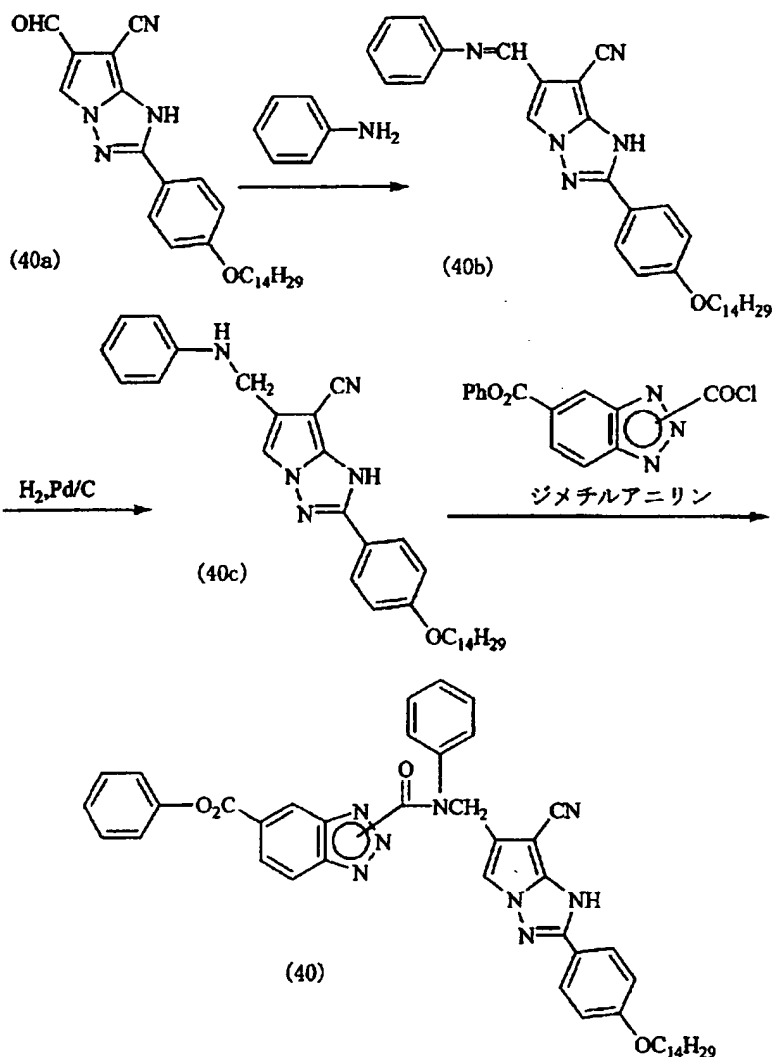
以下のスキームにしたがって化合物例 (40) のカプラーを合成した。

40 【0150】

【化42】

85

化合物例 (40) のカプラーの合成



86

【 0 1 5 1 】 化合物40cの合成

化合物40a (15.9g) およびアニリン (3.0g) のトルエン (200mL) 溶液を、水分を除去しながら5時間攪拌、還流した。20℃まで冷却後、減圧にて濃縮して粗化合物40bを得た。粗化合物40bに10%-Pd/C (5g) および酢酸エチル (200mL) を加え、20kg/cm²の水素雰囲気下室温で5時間攪拌した。触媒をろ別後、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより化合物40c (11.5g) を得た。

【 0 1 5 2 】 化合物 (40) の合成

炭酸ビス (トリクロロメチル) (9.5g) の酢酸エチル溶液 (100mL) にフェノキシカルボニルベンゾトリアゾール (19.1g) のテトラヒドロフラン (75mL) 溶液を10℃にて滴下し、40℃で3時間攪拌した。溶媒を減圧留去後、濃縮残さにヘキサン200mLを加え1時間攪拌した。結晶を濾過、乾燥することによりフェノキシカルボニルベンゾトリアゾールのカルバモイルクロリド (以後PBT-COClと略す)

(22.4g) を得た。

【 0 1 5 3 】 化合物40c (5.0g) およびN,N-ジメチルアニリン (2.0g) のテトラヒドロフラン (50mL) 溶液に上記PBT-COCl (3.0g) を10℃にてゆっくり添加し、20℃にて2時間攪拌した。反応液を酢酸エチル (200mL) /1N塩酸水 (200mL) にゆっくり加えた。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/4) 精製することにより3.2gの例示化合物 (40) を得た。(化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った。)

化合物例 (41) のカプラーの合成

以下のスキームにしたがって化合物例 (41) のカプラーを合成した。

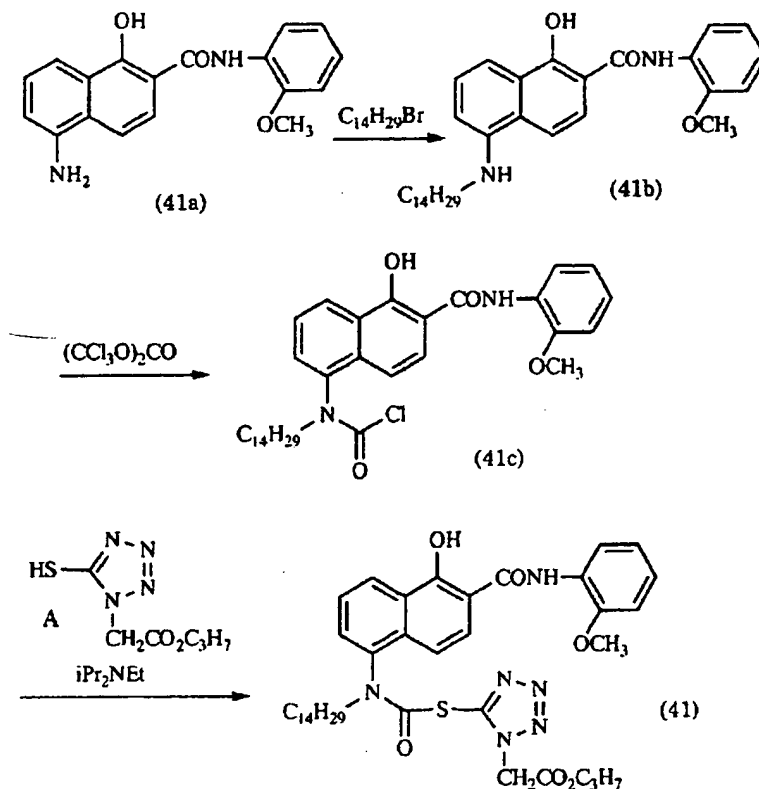
【 0 1 5 4 】

【化43】

87

化合物例 (41) のカプラー合成

88



【0155】化合物41bの合成

化合物3cと同様の方法で合成した化合物41a (50g) とプロモテトラデカン (78.6g) の1-メチルピロリドン (150mL) 溶液を120℃で5時間攪拌後、25℃まで冷却し、酢酸エチル (600mL) / 水 (600mL) に注加した。有機層を水洗した後減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより化合物41b (48g) を得た。

【0156】化合物41cの合成

炭酸ビス (トリクロロメチル) (1.9g) のテトラヒドロフラン (5mL) 溶液に化合物41b (6.5g) およびジメチルアニリン (3.1g) のテトラヒドロフラン (20mL) 溶液を10℃にて滴下した。反応液を25℃にて1時間攪拌した後、酢酸エチル (100mL) / 1N塩酸水 (100mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより化合物41c (5.4g) を得た。

【0157】化合物41の合成

化合物41c (3.0g)、メルカプトテトラゾール誘導体A (2.1g) およびN,N-ジイソプロピル-N-エチルアミン (1.2g) のトルエン (50mL) 溶液を80℃で5時間攪拌した。反応液を30℃まで冷却後、酢酸エチル (100mL) / 重曹水 (100mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/2) 精製することにより2.5gの例示化合物 (41) を得た (化合物の同定は元素分析、NM RおよびMassスペクトルにより行った。)

【0158】化合物例 (42) のカプラーの合成

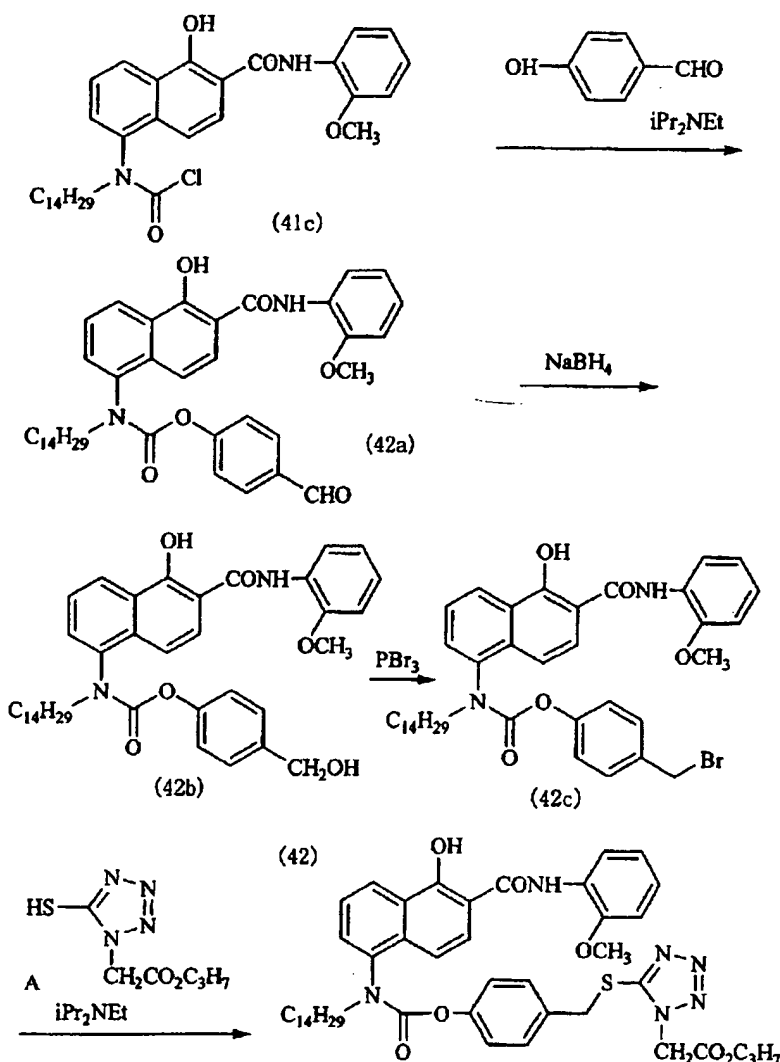
以下のスキームにしたがって化合物例 (42) のカプラーを合成した。

【0159】

【化44】

89

化合物(42)のカブラーの合成



【0160】化合物42aの合成

化合物41c (4.5g)、p-ヒドロキシベンズアルデヒド (5.0g) およびN,N-ジイソプロピル-N-エチルアミン (4.8g) のトルエン (100mL) 溶液を撹拌しながら5時間還流した。反応液を30℃まで冷却後、酢酸エチル (500mL) / 重曹水 (500mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/3) 精製することにより化合物42a (3.8g) を得た。

【0161】化合物42bの合成

化合物42a (3.8g) のメタノール (100mL) 及びテトラヒドロフラン (20mL) 溶液に25℃にて水素化ホウ素ナトリウム (0.48g) を添加し、1時間撹拌した。反応液を酢酸エチル (100mL) / 1N塩酸水 (100mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/2) 精製することにより化合物42b (3.7g) を得た。

【0162】化合物42cの合成

化合物42b (3.5g) のジクロロメタン (20mL) 溶液に10℃

にて三臭化リン (0.7g) を添加し、1時間撹拌した。反応液を酢酸エチル (100mL) / 1N塩酸水 (100mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/4) 精製することにより化合物42c (2.8g) を得た。

【0163】化合物42の合成

化合物42c (2.5g)、メルカプトテトラゾール誘導体A (1.7g) およびN,N-ジイソプロピル-N-エチルアミン (1.0g) のN,N-ジメチルアセトアミド (10mL) 溶液を25℃で2時間撹拌した。反応液を酢酸エチル (100mL) / 重曹水 (100mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/1) 精製することにより1.7gの例示化合物 (42) を得た (化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った)。

【0164】化合物例 (43) のカブラーの合成

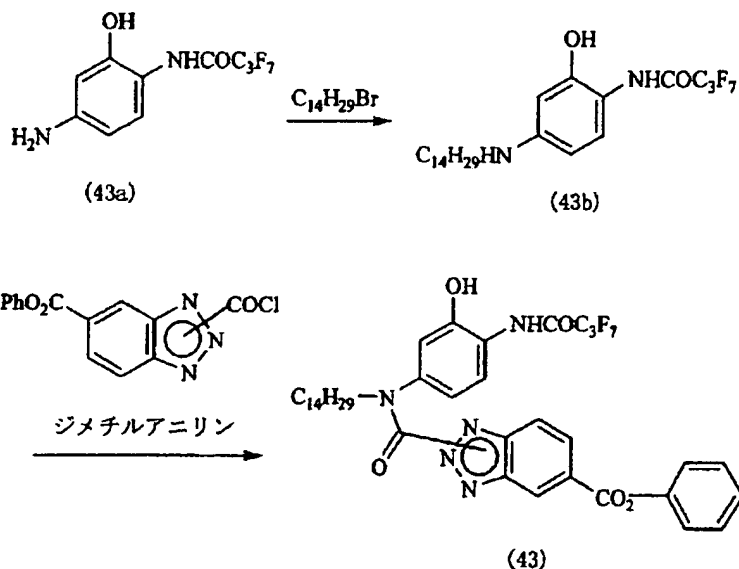
以下のスキームにしたがって化合物例 (43) のカブラーを合成した。

【0165】

91

【化45】

化合物例 (43) のカプラーの合成



【0166】化合物43bの合成

化合物43a (20g) とプロモテトラデカン (26g) の1-メチルピロリドン (60mL) 溶液を120℃で5時間攪拌後、25℃まで冷却し、酢酸エチル (400mL) / 水 (600mL) に注加した。有機層を減圧にて濃縮後、濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/3) 精製することにより化合物43b (9.0g) を得た。

【0167】化合物43の合成

化合物43b (7.2g) およびN, N-ジメチルアニリン (4.4g) のテトラヒドロフラン (50mL) 溶液に上記PBT-COCl (2.6g) を10℃にてゆっくり添加し、20℃にて2時間攪拌した。反

92

20 応液を酢酸エチル (200mL) / 1N塩酸水 (200mL) にゆっくり加えた。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/3) 精製することにより4.0gの例示化合物 (43) を得た。(化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った。)

化合物例 (44) のカプラーの合成

以下のスキームにしたがって化合物例 (44) のカプラーを合成した。

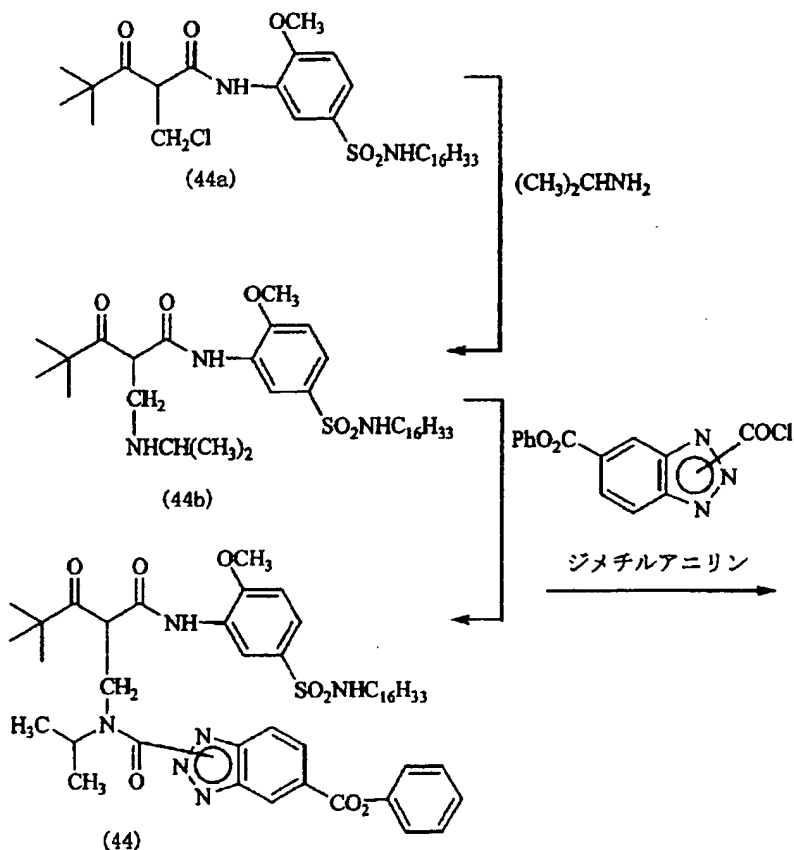
【0168】

【化46】

93

94

化合物例(44)のカブラーの合成



【0169】化合物44bの合成

化合物44a (20g) およびイソプロピルアミン (20g) のトルエン (200mL) 溶液を、2時間加熱攪拌後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン=1/2) 精製することにより化合物44b (7.6g) を得た。

【0170】化合物44の合成

化合物44b (5.0g) およびN,N-ジメチルアニリン (1.5g) のテトラヒドロフラン (50mL) 溶液に上記PBT-COCl (2.9g) を10℃にてゆっくり添加し、25℃にて2時間攪拌した。反応液を酢酸エチル (200mL) /1N塩酸水 (200mL) にゆっくり

加えた。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒：酢酸エチル/ヘキサン=1/2) 精製することにより3.2gの例示化合物 (44) を得た (化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った。)

30 【0171】化合物例 (45) のカブラーの合成

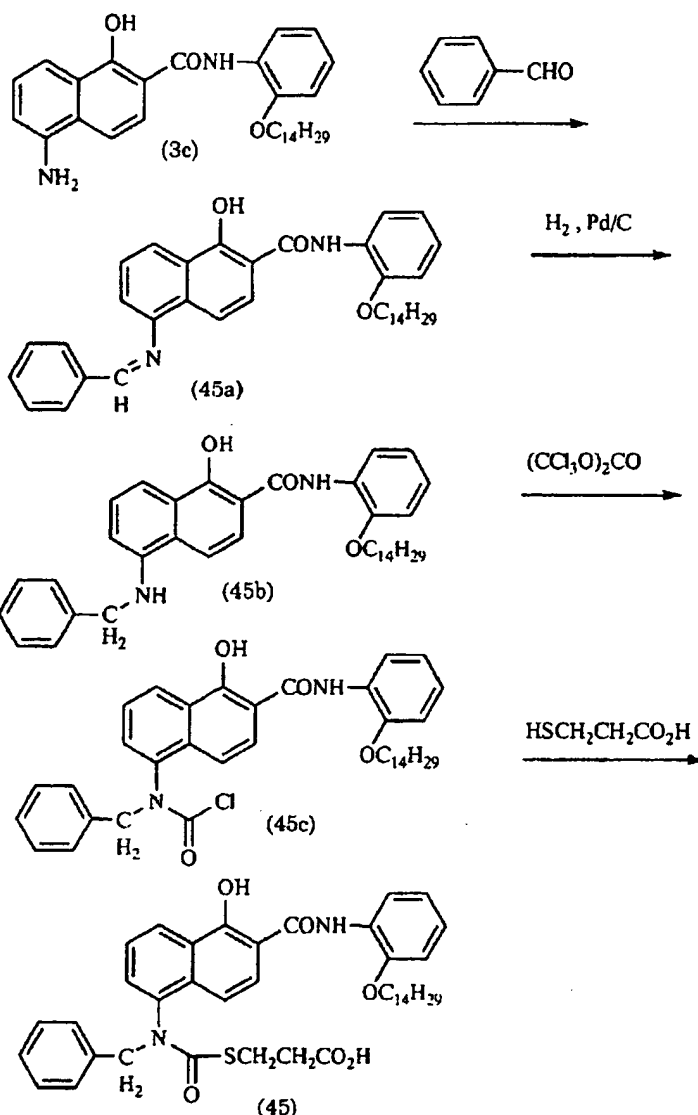
以下のスキームにしたがって化合物例 (45) のカブラーを合成した。

【0172】

【化47】

95

化合物例(45)のカブラーの合成



96

【0173】化合物45aの合成

化合物3c (10g) およびベンズアルデヒド (2.8g) を窒素気流下120℃で1時間攪拌後、室温まで冷却した。反応残さを酢酸エチル/ヘキサンから再結晶することにより化合物45a (10.1g) を得た。

【0174】化合物45bの合成

化合物45a (10.1g) に10%-Pd/C (1g) および酢酸エチル (150mL) を加え、20kg/cm²の水素雰囲気下室温で3時間攪拌した。触媒をろ別後、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル/ヘキサン系から再結晶することにより化合物45b (7.2g) を得た。

【0175】化合物45cの合成

炭酸ビス(トリクロロメチル) (1.9g) のテトラヒドロフラン (5mL) 溶液に化合物45b (7.2g) およびN,N-ジメチルアニリン (3.1g) のテトラヒドロフラン (20mL) 溶液を10℃にて滴下した。反応液を25℃にて1時間攪拌した後、酢酸エチル (100mL) /1N塩酸水 (100mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後減圧にて濃縮し

た。濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/4) 精製することにより化合物45c (5.5g) を得た。

【0176】化合物45の合成

化合物45c (3.0g)、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0]-7-ウンデセン (8.8g) および3-メルカプトプロピオン酸 (2.0g) のトルエン (100mL) 溶液を50℃で2時間攪拌した。反応液を30℃まで冷却後、酢酸エチル (500mL) /1N塩酸 (500mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さを酢酸エチル/ヘキサンから再結晶することにより1.6gの例示化合物 (45) を得た (化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った。)

【0177】化合物例(46)のカブラーの合成

以下のスキームにしたがって化合物例(46)のカブラーを合成した。

【0178】

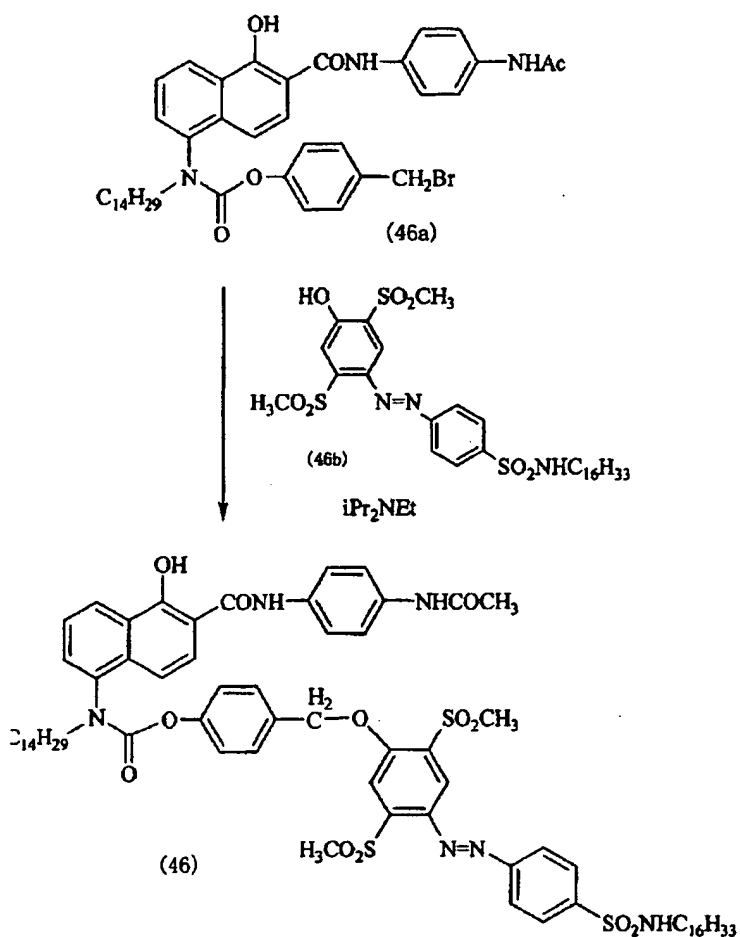
【化48】

50

97

98

化合物例(46)のカプラーの合成



【0179】化合物46の合成

化合物42cと同様の方法で合成した化合物46a (3g) とアゾ色素46b (1.9g) およびN, N-ジイソプロピル-N-エチルアミン (0.52g) のN, N-ジメチルアセトアミド (20mL) 溶液を5時間攪拌した。反応液を酢酸エチル (200mL) /1N塩酸水 (200mL) に注加した。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/3) 精製することによ

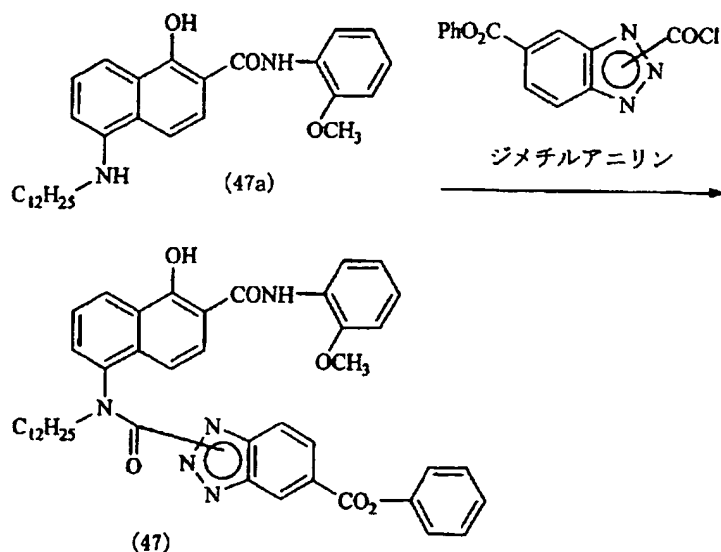
り1.4gの例示化合物 (46) を得た。(化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った。)

30 化合物例 (47) のカプラーの合成

以下のスキームにしたがって化合物例 (47) のカプラーを合成した。

【0180】

【化49】



【0181】化合物(47)の合成

化合物41bと同様の方法で合成した化合物47a (10.0g) およびN,N-ジメチルアニリン (2.9g) のテトラヒドロフラン (100mL) 溶液に上記PBT-COCl (6.6g) を10℃にてゆっくり添加し、20℃にて2時間攪拌した。反応液を酢酸エチル (300mL) / 1N塩酸水 (300mL) にゆっくり加えた。有機層を水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧にて濃縮した。濃縮残さをカラム (展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/4) 精製することにより7.9g (m.p.=99~103℃) の例示化合物(47)を得た (化合物の同定は元素分析、NMRおよびMassスペクトルにより行った。)

【0182】本発明において写真性有用基放出カプラーは、感光材料中のいかなる層にも使用することができる。すなわち、感光性層 (青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層、これら主感光性層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層)、非感光性層 (例えば、保護層、イエローフィルター層、中間層、アンチハレーション層) のいずれの層にも使用することができる。同一の感色性層が感度の異なる2層以上に分れている場合には、最高感度層、最低感度層あるいは中間感度層のいずれの層に添加してもよく、また、全ての層に添加することもできる。好ましくは感光性層及び/または感光性層に隣接する非感光性層に使用する。

【0183】本発明において写真性有用基放出カプラーの感光材料への使用量は $5 \times 10^{-4} \sim 2 \text{ g/m}^2$ の範囲の塗布量である。好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲であり、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ の範囲である。

【0184】本発明において写真性有用基放出カプラーの感光材料への使用については、化合物に応じて公知のいかなる分散方法もとりうる。例えばアルカリ可溶性である場合にはアルカリ性水溶液としてあるいは水と混和する有機溶媒に溶解した溶液として添加する方法や高沸

点有機溶媒を用いた水中油滴分散法、固体分散法などを用いて添加することができる。

【0185】本発明の感材において用いる写真性有用基放出カプラーは、単独で使用してもよく、2種以上を併用することもできる。また、同一化合物を2層以上に使用することもできる。さらに、他の公知の写真性有用基もしくはその前駆体を放出する化合物と併用することもできるし、後述するカプラーやその他の添加剤と共存させて使用することもできる。これらは感光材料に要求される性能に応じて適宜選択される。

【0186】本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE (独国特許) 1,121,470あるいはGB (英国特許) 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

101

【0187】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

【0188】また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GH/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。

【0189】また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0190】その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0191】色再現性を改良するために、US(米国特許)4,663,271、同4,705,744、同4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書に記載の、BL、GL、RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0192】本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0193】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0194】ハロゲン化銀の粒径は、約0.2 μ m以下の微粒子でも投影面積直径が約10 μ mに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0195】本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(以下、RDと略す)No.17643(1978年12月)、22~23頁、"I. 乳剤製造(Emulsion preparation and types)"、および同No.18716(1979年11月)、648頁、同No.307105(1989年11

102

月)、863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. Glafkides, Chimie et Physique Photographiques, Paul Montel, 1967)、ダフイン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0196】US 3,574,628、同3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

【0197】また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutof, Photographic Science and Engineering)、第14巻 248~257頁(1970年);US 4,434,226、同4,414,310、同4,433,048、同4,439,520およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

【0198】結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0199】上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0200】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRDNo.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0201】本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0202】US4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US4,626,498、特開昭59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的

103

に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75 μm 、特に0.05～0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0203】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされてい

添加剤の種類	RD17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁
4. 増白剤	24頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25～26頁
6. バインダー	26頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁
9. スタチック 防止剤	27頁
10. マット剤	

【0208】本発明の感光材料には種々の色素形成カブラーを使用することができるが、以下のカブラーが特に好ましい。

【0209】イエローカブラー：EP 502,424Aの式(I)、(I')で表わされるカブラー；EP 513,496Aの式(I)、(2)で表わされるカブラー（特に18頁のY-28）；EP 568,037Aのクレーム1の式(I)で表わされるカブラー；US 5,066,576のカラム1の45～55行の一般式(I)で表わされるカブラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(I)で表わされるカブラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載のカ

104

ないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01～0.5 μm が好ましく、0.02～0.2 μm がより好ましい。

【0204】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0205】本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/m²以下が好ましく、4.5g/m²以下が最も好ましい。

【0206】本発明に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0207】	RD18716	RD307105
	648 頁右欄	866頁
	648 頁右欄	
	648 頁右欄	866 ～868 頁
	～649 頁右欄	
	647 頁右欄	868頁
	649 頁右欄	873頁
	～650 頁左欄	
	651 頁左欄	873 ～874 頁
	650 頁右欄	876 頁
	650 頁右欄	875 ～876 頁
	650 頁右欄	876 ～877 頁
		878 ～879 頁。

ブルー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1の4頁の式(Y)で表わされるカブラー（特にY-1(17頁)、Y-54(41頁)）；US 54,476,219のカラム7の36～58行の式(II)～(IV)で表わされるカブラー（特にII-17,19(カラム17)、II-24(カラム19)）。

【0210】マゼンタカブラー；特開平3-39737(L-57(11頁右下)、L-68(12頁右下)、L-77(13頁右下)；EP 456,257のA-4-63(134頁)、A-4-73、-75(139頁)；EP 486,965のM-4、-6(26頁)、M-7(27頁)；EP571,959AのM-45(19頁)；特開平5-204106の(M-1)(6頁)；特開平4-362631の段落0237

105

のM-22。

【0211】シアンカプラー:特開平4-204843のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15 (14~16頁); 特開平4-43345のC-7, 10 (35頁), 34, 35 (37頁), (I-1), (I-17) (42~43頁); 特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

【0212】ポリマーカプラー:特開平2-44345のP-1, P-5 (11頁)。

【0213】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4, 366, 237, GB 2, 125, 570, EP 96, 873B、10 DE 3, 234, 533に記載のものが好ましい。

【0214】発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP456, 257A1の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV) で表わされるイエローカラードシアンカプラー (特に84頁のYC-86)、該EPに記載のイエローカラードマゼンタカプラーExM-7 (202頁)、EX-1 (249頁)、EX-7 (251頁)、US 4, 833, 069に記載のマゼンタカラードシアンカプラーCC-9 (カラム8)、CC-13 (カラム10)、US 4, 837, 136の(2) (カラム8)、W092/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー (特に36~45頁20の例示化合物) が好ましい。

【0215】現像主薬酸化物と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物 (カプラーを含む) としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物: EP 378, 236A1の11頁に記載の式(I), (II), (III), (IV) で表わされる化合物 (特にT-101 (30頁), T-104 (31頁), T-113 (36頁), T-131 (45頁), T-144 (51頁), T-158 (58頁)), EP436, 938A2の7頁に記載の式(I) で表わされる化合物 (特にD-49 (51頁)), EP 568, 037Aの式(I) で表わされる化合物 (特に(23) (11頁)), EP 440, 195A2の5~6頁に記載の式(I), (II), (III) で表わされる化合物 (特に29頁のI-(I)); 漂白促進剤放出化合物: EP 310, 125A2の5頁の式(I), (I') で表わされる化合物 (特に61頁の(60), (61)) 及び特開平6-59411の請求項1の式(I) で表わされる化合物 (特に(7) (7頁)); リガンド放出化合物: US 4, 555, 478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物 (特にカラム12の21~41行目の化合物); ロイコ色素放出化合物: US4, 749, 641のカラム3~8の化合物1~6; 蛍光色素放出化合物: US4, 774, 181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物 (特にカラム7~10の化合物1~11); 現像促進剤又はカプラー放出化合物: US 4, 656, 123のカラム3の式(I), (2), (3) で表わされる化合物 (特にカラム25の(I-22)) 及びEP 450, 637A2の75頁36~38行目のExZK-2; 離脱して初めて色素となる基を放出する化合物: US 4, 857, 447のクレーム1の式(I) で表わされる化合物 (特にカラム25~36のY-1~Y-19)。

【0216】カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

【0217】油溶性有機化合物の分散媒: 特開昭62-215272のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42, 49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93 (1

106

40~144頁); 油溶性有機化合物の含浸用ラテックス: US 4, 199, 363に記載のラテックス; 現像主薬酸化物スカベンジャー: US 4, 978, 606のカラム2の54~62行の式(I) で表わされる化合物 (特にI-, (I), (2), (6), (12) (カラム4~5)、US 4, 923, 787のカラム2の5~10行の式 (特に化合物1 (カラム3)); ステイン防止剤: EP 298321Aの4頁30~33行の式(I) ~ (III), 特にI-47, 72, III-1, 27 (24~48頁); 褪色防止剤: EP 298321AのA-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164 (69~118頁), US 5, 122, 444のカラム25~38のII-1~III-23, 特にIII-10, EP 471347Aの8~12頁のI-1~III-4, 特にII-2, US 5, 139, 931のカラム32~40のA-1~48, 特にA-39, 42; 発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材: EP 411324Aの5~24頁のI-1~II-15, 特にI-46; ホルマリンスカベンジャー: EP 477932Aの24~29頁のSCV-1~28, 特にSCV-8; 硬膜剤: 特開平1-214845の17頁のH-1, 4, 6, 8, 14, US 4, 618, 573のカラム13~23の式(VII) ~ (XII) で表わされる化合物 (H-1~54), 特開平2-214852の8頁右下の式(6) で表わされる化合物 (H-1~76), 特にH-14, US 3, 325, 287のクレーム1に記載の化合物; 現像抑制剤ブレカーサー: 特開昭62-168139のP-24, 37, 39 (6~7頁); US 5, 019, 492のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28, 29; 防腐剤、防霉剤: US 4, 923, 790のカラム3~15のI-1~III-43, 特にII-1, 9, 10, 18, III-25; 安定剤、かぶり防止剤: US 4, 923, 793のカラム6~16のI-1~(14), 特にI-1, 60, (2), (13), US 4, 952, 483のカラム25~32の化合物1~65, 特に36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324の化合物50; 染料: 特開平3-156450の15~18頁のa-1~b-20, 特にa-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27~29頁のV-1~23, 特にV-1, EP 445627Aの33~55頁のF-I-1~F-II-43, 特にF-I-11, F-II-8, EP 457153Aの17~28頁のIII-1~36, 特にIII-1, 3, WO 88/04794の8~26のDye-1~124の微結晶分散体, EP 319999Aの6~11頁の化合物1~22, 特に化合物1, EP 519306Aの式(I) ないし(3) で表わされる化合物D-1~87 (3~28頁), US 4, 268, 622の式(I) で表わされる化合物1~22 (カラム3~10), US 4, 923, 788の式(I) で表わされる化合物(I) ~ (31) (カラム2~9); UV吸収剤: 特開昭46-3335の式(I) で表わされる化合物(18b) ~ (18r), 101~427 (6~9頁), EP 520938Aの式(I) で表わされる化合物(3) ~ (66) (10~44頁) 及び式(III) で表わされる化合物HBT-1~10 (14頁), EP 521823Aの式(I) で表わされる化合物(I) ~ (31) (カラム2~9)。

【0218】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

【0219】本発明に使用できる適当な支持体は、例え

107

ば、前述のR.D. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0220】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で 30°C 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A. Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.), 19巻、2、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚により計算できる。

【0221】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0222】本発明の感光材料は、前述のR.D. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、および同No. 307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0223】次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。

【0224】発色現像液に使用される発色現像主薬は発色現像液1リットル(以下「L」と表記する)あたり0.01~0.08モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.015~0.06モル、更には0.02~0.05モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1~3倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3~2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【0225】発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミン、モノメ

108

チルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

【0226】保恒剤は1Lあたり0.02~0.2モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03~0.15モル、更には0.04~0.1モルの範囲で使用することが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液(処理タンク液)の1.1~3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

【0227】発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1Lあたり0.01~0.05モルの範囲で使用するが好ましく、特に0.02~0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1~3倍の濃度で使用することが好ましい。

【0228】また、発色現像液のpHは9.8~11.0の範囲が好ましいが、特に10.0~10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1~1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

【0229】発色現像液の補充量は、感光材料 1m^2 あたり80~1300mLが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80~600mL、更には80~400mLが好ましい。

【0230】発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1Lあたり0.01~0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良化させる目的からは、1Lあたり0.015~0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

【0231】 $C=A-W/V$

C：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度(モル/L)

A：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度(モル/L)

W： 1m^2 の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量(モル)

V： 1m^2 の感光材料に対する発色現像補充液の補充量(L)。

【0232】また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-

50

109

2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0233】本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

【0234】また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP588, 289、同591, 934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1Lあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1Lあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。

【0235】漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

【0236】

$$CR = CT \times (V1 + V2) / V1 + CP$$

CR：補充液中の成分の濃度

CT：母液（処理タンク液）中の成分の濃度

CP：処理中に消費された成分の濃度

V1：1m²の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量（mL）

V2：1m²の感光材料による前浴からの持ち込み量（mL）。

【0237】その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、RDN0.17129、US 3, 893, 858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

【0238】漂白液には、感光材料1m²あたり50～1000mLの漂白補充液を補充することが好ましく、特に80～500mL、さらには100～300mLの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0239】定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

【0240】特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式（I）と（II）で表される

110

化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

【0241】漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。

【0242】漂白定着また定着工程における補充液の補充量は、感光材料1m²あたり100～1000mLであり、好ましくは150～700mL、特に好ましくは200～600mLである。

【0243】漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

【0244】漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大さとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5：1～1：0.5の範囲にすることが好ましく、特に0.8：1～1：0.8の範囲が好ましい。

【0245】漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【0246】水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504, 609、同519, 190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

【0247】また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

【0248】水洗および安定液の補充量は、感光材料1m²あたり80～1000mLが好ましく、特に100～500mL、さらには150～300mLが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや黴の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1,

111

2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防菌剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

【0249】また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652、同3-53246、同-355542、同3-121448、同3-126030に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

【0250】本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の(式-1)に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0251】本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセッサが好ましい。

【0252】本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0253】本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【0254】これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500~1500 μ mの厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20mL/m²・24hrs・atm以下にすることが好まし

112

い。

【0255】次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

【0256】カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号(1991年4月1日)第1頁5行~第10頁5行、及び第15頁8行~第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。

【0257】上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フィルム(株)のCR-56処理剤をあげることができる。

【0258】次に、本発明の感材に好ましく用いられる磁気記録層について説明する。

【0259】磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0260】本発明で用いられる磁性体粒子は、 γ -Fe₂O₃などの強磁性酸化鉄、Co被着 γ -Fe₂O₃、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 γ -Fe₂O₃などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積ではSBETで20m²/g以上が好ましく、30m²/g以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化(σ_s)は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5$ A/mであり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5$ A/mである。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0261】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導体など)およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のTgは-40℃~300℃、重量平均分子量は

113

0.2万~100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ(トリ)アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物(例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物)、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357に記載されている。

【0262】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1 μ m~10 μ m、好ましくは0.2 μ m~5 μ m、より好ましくは0.3 μ m~3 μ mである。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100~60:100からなり、より好ましくは1:100~30:100である。磁性体粒子の塗布量は0.005~3g/m²、好ましくは0.01~2g/m²、さらに好ましくは0.02~0.5g/m²である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01~0.50が好ましく、0.03~0.20がより好ましく、0.04~0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436等に記載の塗布液が好ましい。

【0263】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート(例

114

えば保護層、潤滑剤層など)しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同5,250,404、同5,229,259、同5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【0264】次に本発明に用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0265】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し(例えばSnO₂やSb₂O₃等の導電性無機微粒子を塗布する)、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体制膜後、表面処理後、バック層塗布後(帯電防止剤、滑り剤等)、下塗り塗布後のどこの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【0266】このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトバイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0267】次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処

115

理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0268】次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO₂、TiO₂、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10μm）をマツト剤として含有させてもよい。

【0269】また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0270】帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO₂、SnO₂、Al₂O₃、In₂O₃、SiO₂、MgO、BaO、MoO₃、V₂O₅の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が10⁷Ω・cm以下、より好ましくは10⁷Ω・cm以下である粒子サイズ0.001~1.0μm結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物（Sb, P, B, In, S, Si, Cなど）の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、5~500mg/m²が好ましく特に好ましくは10~350mg/m²である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【0271】本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数が0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

【0272】本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシ

116

ロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0273】本発明の感材にはマツト剤が有る事が好ましい。マツト剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マツト剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5（モル比））、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10μmが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マツト性を高めるために0.8μm以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート（0.2μm）、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1（モル比）、0.3μm）、ポリスチレン粒子（0.25μm）、コロイダルシリカ（0.03μm）が挙げられる。

【0274】次に本発明で用いられるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

【0275】好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537、同1-312538に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が10¹²Ω以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、30cm³以下好ましくは25cm³以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g~15gが好ましい。

【0276】更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS4,834,306、同5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フ

117

イルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【0277】本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム（株）（以下、富士フィルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（順にISO 200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げるができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですーパースリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【0278】これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

【0279】(1) 受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）

(2) デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）

(3) フィルム現像

(4) リアタッチ工程（現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す）

(5) プリント（C/H/P 3タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー（好ましくは富士フィルム製SUPER FA8）に連続自動プリント）

(6) 照合・出荷（カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷）。

【0280】これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B、AL/FP362B/FP362B、ALが挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイトCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR/PP3008A/PP1828AR/PP1828A/PP1258AR/PP1258A/PP728AR/PP728Aが挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイトCP-47L及びCP-40FAIIである。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサーSP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサーLP-1000PもしくはレーザープリンターLP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ

E x C : シアンカプラー

E x M : マゼンタカプラー

E x Y : イエローカプラー

E x S : 増感色素

各成分に対応する数字は、g/m²単位で表した塗布量

118

れ富士フィルムのDT200/DT100及びAT200/AT100が好ましい。

【0281】APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZipディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0282】一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zipディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々な加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【0283】現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップ、AP-1ポップ、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0284】

【実施例】実施例1

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、カラー感光材料である試料101を作製した。

【0285】（感光層組成）各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

UV : 紫外線吸収剤

HBS : 高沸点有機溶剤

H : ゼラチン硬化剤

を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示

119

120

す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀
1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0286】

(試料101)

第1層(緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤H	銀	0.10
沃臭化銀乳剤I	銀	0.25
沃臭化銀乳剤J	銀	0.10
ExS-4		4.0×10^{-5}
ExS-5		3.6×10^{-5}
ExS-6		1.7×10^{-4}
ExS-7		8.6×10^{-4}
ExS-8		1.9×10^{-4}
ExM-2		0.43
HBS-1		0.30
HBS-3		8.60×10^{-3}

【0287】

第2層(保護層)

H-1	0.40
B-1 (直径1.7 μm)	5.0×10^{-2}
B-2 (直径1.7 μm)	0.15
B-3	0.05
S-1	0.20
ゼラチン	2.00。

【0288】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-3、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されて

いる。

【0289】本実施例中に略号で示した乳剤のAgI含量及び粒子サイズ等を下記表1に示す。

【0290】

【表1】

表 1

乳 剤	平均AgI 含量 (%)	粒子間AgI含量 に係る変動係数 (%)	平均粒径 球相当径 (μm)	粒径に係る 変動係数 (%)	投影面積 円相当径 (μm)	直径/ 厚み比
乳剤A	5.0	18	0.54	19	0.81	5.1
B	3.7	16	0.43	19	0.58	3.2
C	5.4	15	0.51	19	1.1	7.0
D	4.7	16	0.66	22	1.36	5.5
E	4.0	15	1.00	20	1.58	6.0
F	6.3	18	0.60	19	0.82	5.5
G	7.5	22	0.85	24	1.30	5.0
H	3.7	16	0.43	19	0.58	3.2
I	5.4	15	0.55	20	0.86	6.2
J	5.4	15	0.66	23	1.10	7.0
K	8.8	18	0.84	26	1.03	3.7
L	1.7	10	0.46	15	0.5	4.2
M	8.8	24	0.64	23	0.85	5.2
N	7.2	20	0.50	16	0.80	4.7
O	6.3	18	1.05	20	1.46	3.7
P	0.9	-	0.07	-	0.07	1.0
Q	1.0	-	0.07	-	0.07	1.0

【0291】表1において、

50 (1) 乳剤L~Oは特開平2-191938号の実施例

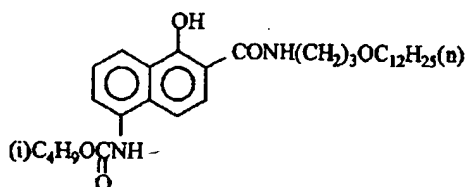
121

に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

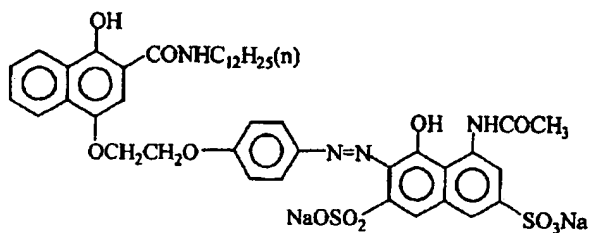
(2) 乳剤A～Oは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

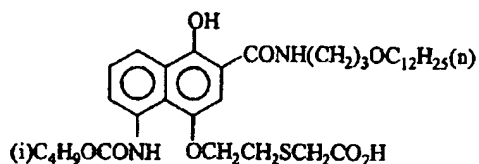
ExC-1



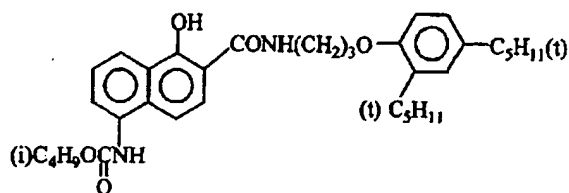
ExC-2



ExC-3



ExC-4



【0294】

【化51】

122

(4) 平板状粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

【0292】本明細書の実施例中で各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

【0293】

【化50】

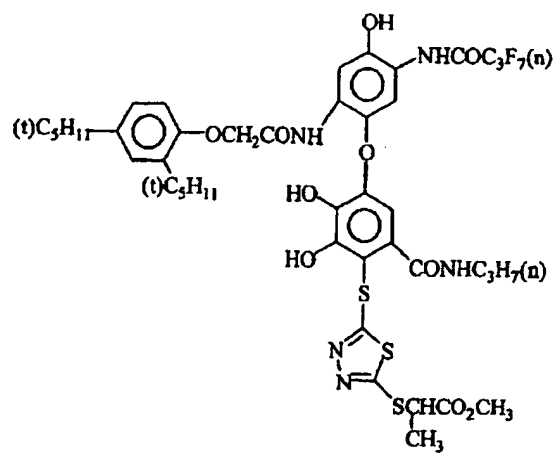
124

CC(C)(C)C(=O)OCC(=O)Nc1c(O)c(OCCOc2ccc(cc2)/N=N/c3c(C)c(C(=O)N)c(=O)n3c4ccccc4C(=O)O)cc1CCOC(=O)CNC(=O)c1c(O)c2ccccc2c1C(=O)Nc3ccccc3OC14H29(n)
OC(=O)Sc1ccc(O)c(C(=O)NCCCOc2ccc(CCC)c(CCC)c2)c1

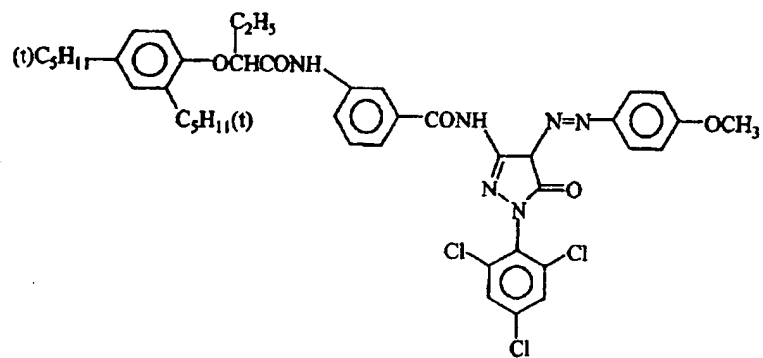
【化5 2】

125
ExC-8

126

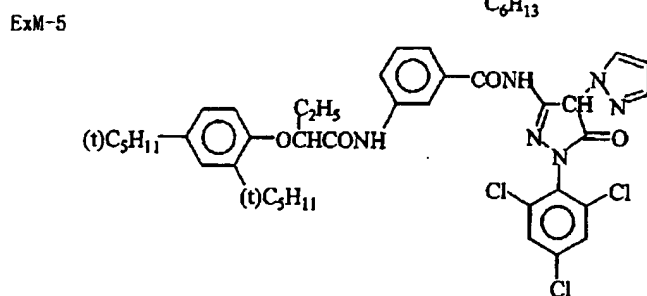
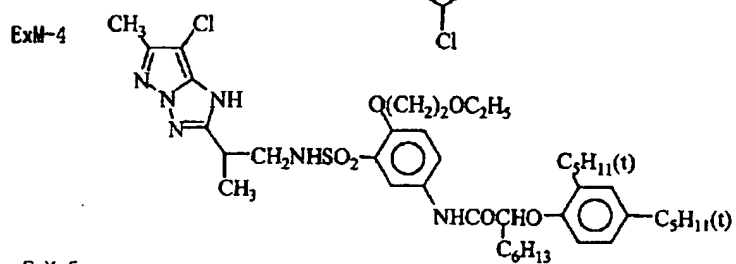
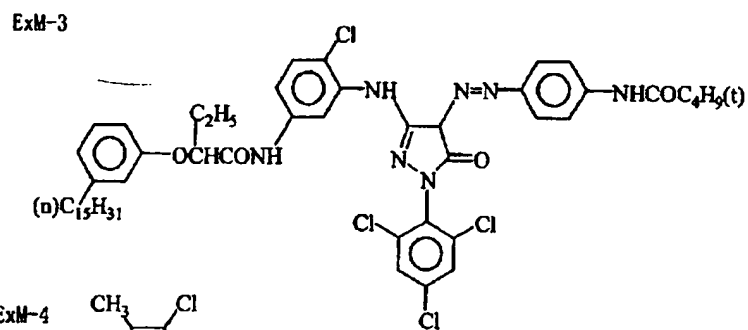
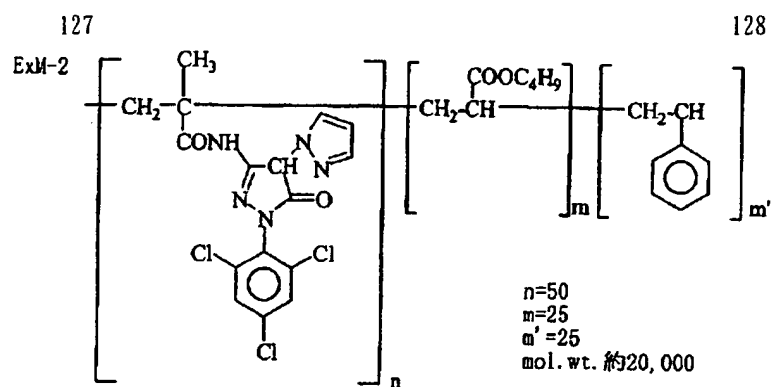


ExM-1



[0 2 9 6]

[化 5 3]

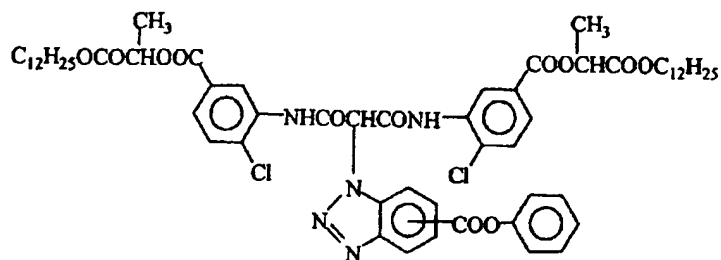


[0 2 9 . 7]

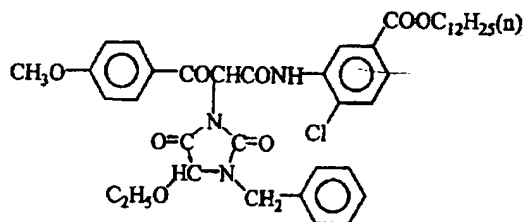
[化 5 4]

129
ExY-1

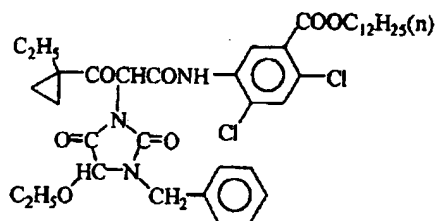
130



ExY-2



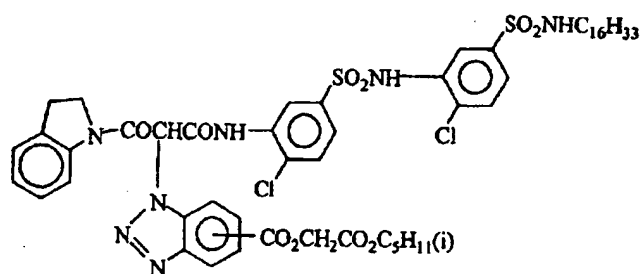
ExY-3



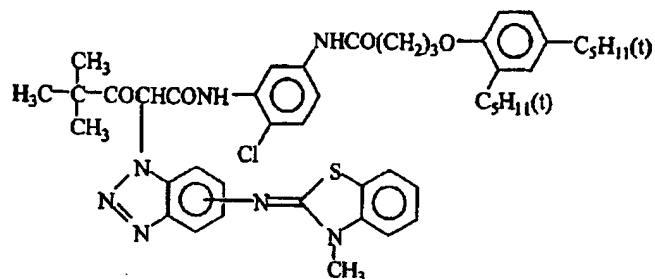
[0 2 9 8]

[化 5 5]

ExY-4



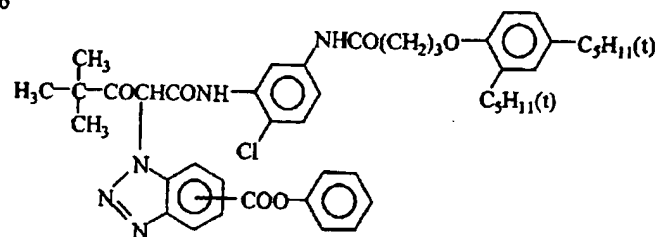
ExY-5



[0 2 9 9]

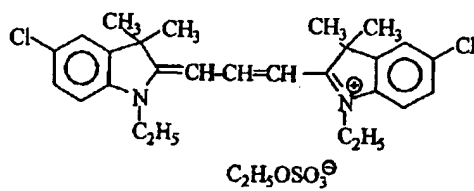
[化 5 6]

131
ExY-6

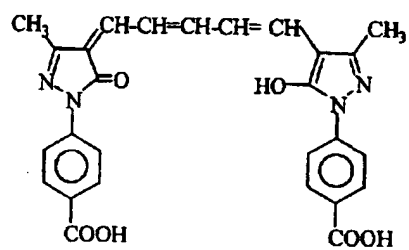


132

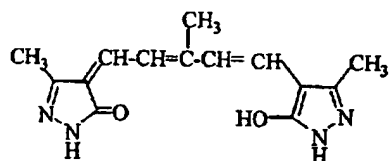
ExF-1



ExF-2



ExF-3

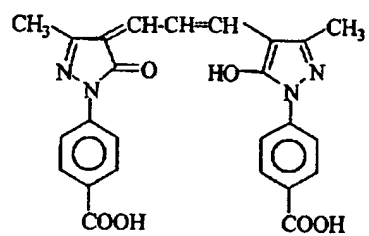


[0 3 0 0]

[化 5 7]

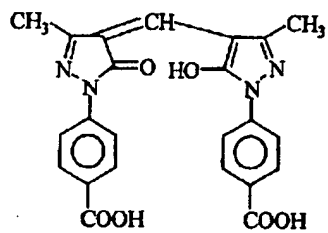
133

ExF-4

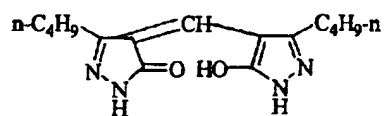


134

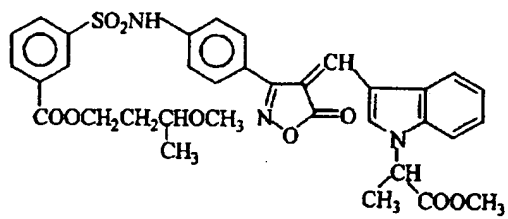
ExF-5



ExF-6



ExF-7

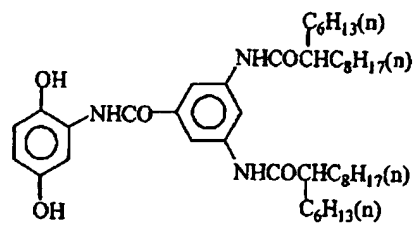


【 0 3 0 1 】

【 化 5 8 】

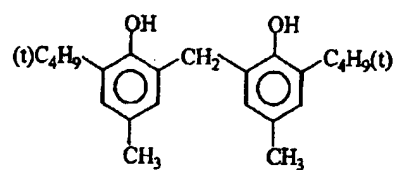
135

Cpd-1

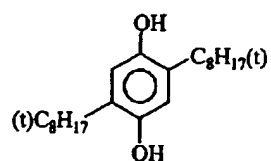


136

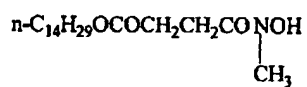
Cpd-2



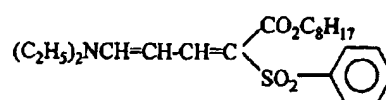
Cpd-3



Cpd-4



UV-1



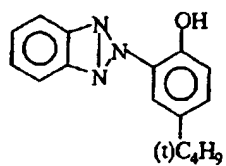
【 0 3 0 2 】

【 化 5 9 】

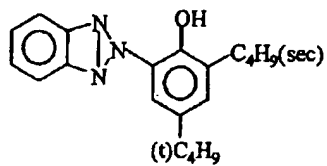
137

138

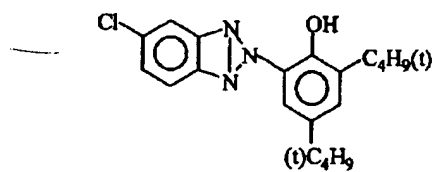
UV-2



UV-3



UV-4



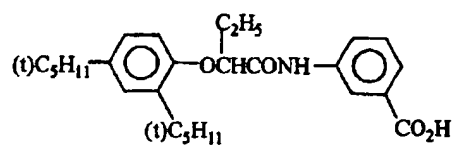
HBS-1

トリクレジルホスフェート

HBS-2

ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3



HBS-4

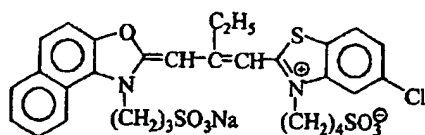
トリ (2-エチルヘキシル) ホスフェート

【 0 3 0 3 】

【 化 6 0 】

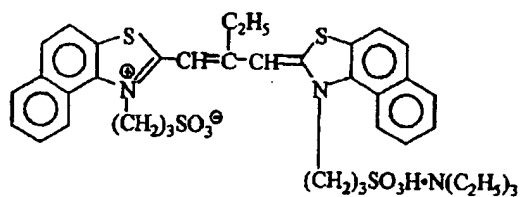
139

ExS-1

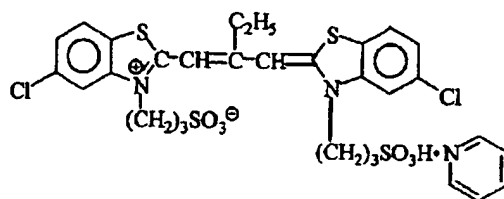


140

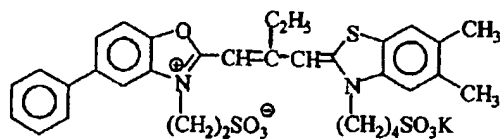
ExS-2



ExS-3



ExS-4

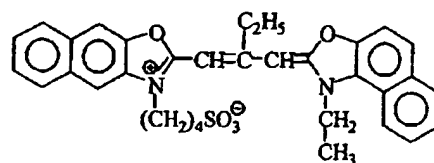


【 0 3 0 4 】

【 化 6 1 】

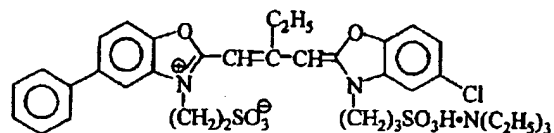
141

ExS-5

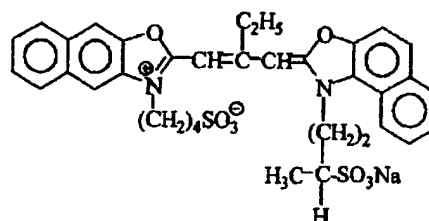


142

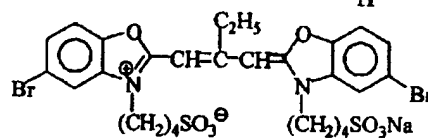
ExS-6



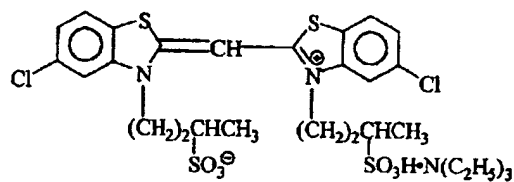
ExS-7



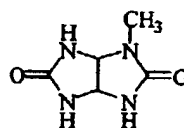
ExS-8



ExS-9



S-1

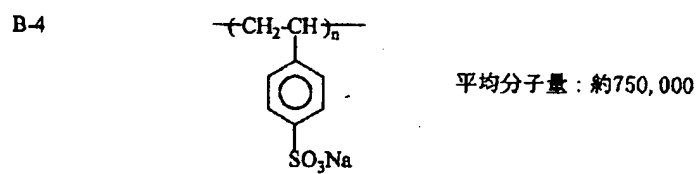
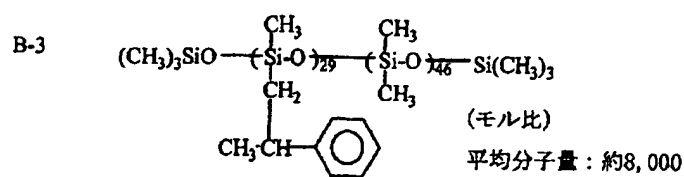
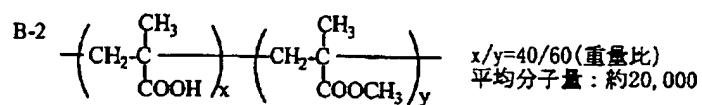
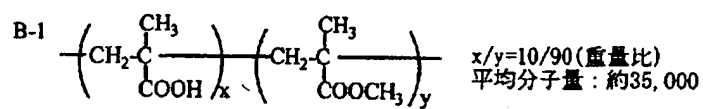
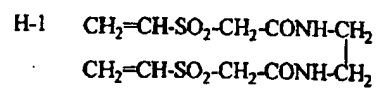


[0 3 0 5]

[化 6 2]

143

144



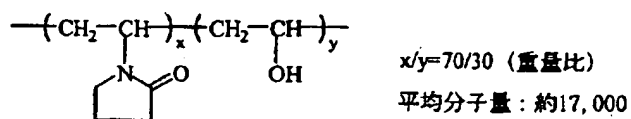
【0306】

【化63】

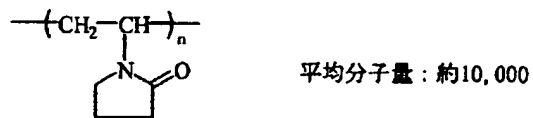
145

146

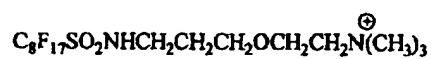
B-5



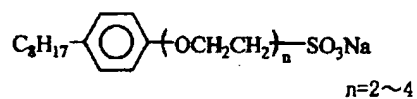
B-6



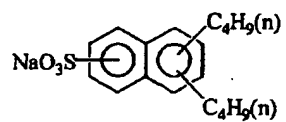
W-1



W-2



W-3

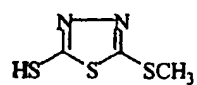


[0307]

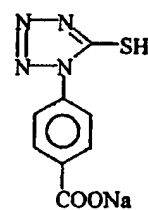
[化64]

147

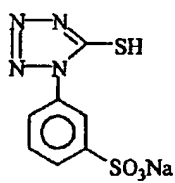
F-1



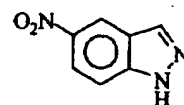
F-2



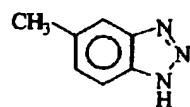
F-3



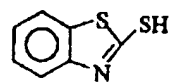
F-4



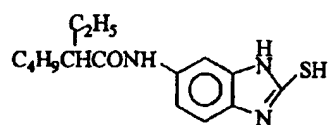
F-5



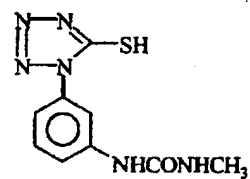
F-6



F-7

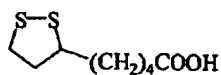


F-8

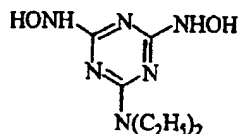


[0308]
[化65]

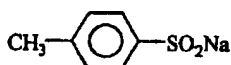
F-9



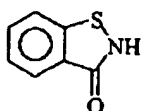
F-11



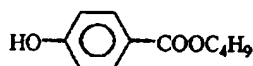
F-13



F-15



F-17

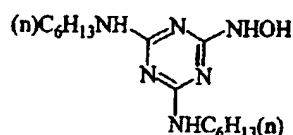


[0 3 0 9]

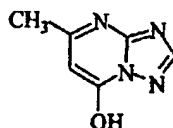
[化 6 6]

149

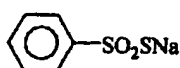
F-10



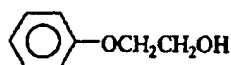
F-12



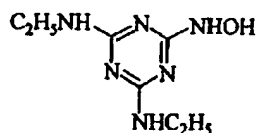
F-14



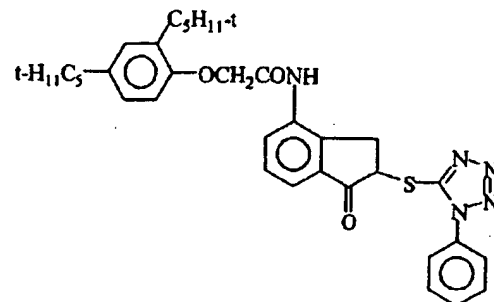
F-16



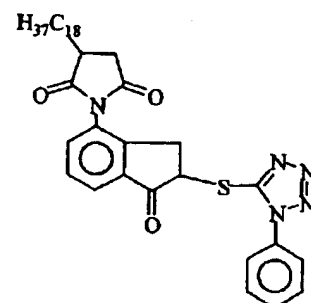
F-18



Comp-1

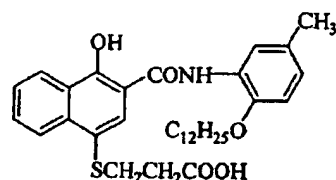


Comp-2



[0 3 1 0]

[化 6 7]



30 【 0 3 1 1 】 (試料102～115の作製) 第1層に表2に示すように本発明に規定する写真性有用基放出カプラーを添加した以外は同様の試料102～115を作製した。

【 0 3 1 2 】 試料101～115を塗布後25℃、68%の温湿度で8日間経時させて硬膜処理した後に、標準白色光源、黒体放射の4800°Kのエネルギー分布を有する光源でウエッジ露光し、現像処理を行った。

【 0 3 1 3 】 処理後、各試料についてシアン、マゼンタ、イエローの吸収濃度を測定し、特性曲線を求めた。

40 得られた特性曲線から試料101からのシアン、イエローそれぞれの発色濃度差ΔDmax(C)、ΔDmax(Y)とマゼンタの階調度γ_Mを求めた。ΔDmax(C)とΔDmax(Y)はそれぞれ本発明の化合物のシアン、イエロー発色(色素放出による発色も含む)に対応し、γ_Mが小さいほど本発明に規定する写真性有用基放出カプラーによる現像抑制作用が大きいことを表し、γ_Mが大きいほど本発明の化合物による現像促進作用が大きいことを表している。

【 0 3 1 4 】 次に、各試料の現像処理方法を示す。

【 0 3 1 5 】 (処理方法)

工程	処理時間	処理温度
50 発色現像	3分15秒	38℃

	151			152	
漂白	3分00秒	38℃	安定	30秒	38℃
水洗	30秒	24℃	乾燥	4分20秒	55℃
定着	3分00秒	38℃	次に、処理液の組成を記す。		
水洗(1)	30秒	24℃	【0316】		
水洗(2)	30秒	24℃			

(発色現像液) (単位 g)

ジエチレントリアミン五酢酸	1.0
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	2.0
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
ヨウ化カリウム	1.5 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0 L
pH (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05。

【0317】

(漂白定着液) (単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄	100.0
ナトリウム三水塩	
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.03
臭化アンモニウム	140.0
硝酸アンモニウム	30.0
アンモニア水 (27%)	6.5 mL
水を加えて	1.0 L
pH (アンモニア水と硝酸にて調整)	6.0。

【0318】

(定着液)

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.5
亜硫酸アンモニウム	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/L)	295.0 mL
酢酸 (90%)	3.3
水を加えて	1.0 L
pH (アンモニア水と酢酸にて調整)	6.7。

【0319】

(安定液) (単位 g)

p-ニルフェノキシポリグリシドール	
(グリシドール平均重合度10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル)	
ピペラジン	0.75
ヒドロキシ酢酸	0.02
ヒドロキシエチルセルロース	0.1
(ダイセル化学 HEC SP-2000)	
1, 2-ベンツイソチアゾリン-3-オン	0.05
水を加えて	1.0 L
pH	8.5。

153

154

【0320】

【表2】

表 2

試料番号	化合物	塗布量(mmol/m ²)	γ_w	$\Delta D_{\max}(Y)$	$\Delta D_{\max}(C)$	備考
101	—	—	1.75	—	—	標準
102	ExC-6	0.03	1.13	0.02	0.15	比較例
103	ExY-1	0.03	1.28	0.10	0.00	比較例
104	Comp-1	0.03	1.73	0.00	0.00	比較例
105	Comp-2	0.03	1.71	0.00	0.00	比較例
106	1	0.03	1.45	0.00	0.00	本発明
107	1	0.09	1.19	0.00	0.00	本発明
108	3	0.03	1.30	0.00	0.00	本発明
109	16	0.03	1.55	0.00	0.00	本発明
110	31	0.03	1.22	0.00	0.00	本発明
111	42	0.03	1.14	0.00	0.00	本発明
112	47	0.03	1.32	0.00	0.00	本発明
113	54	0.03	1.85	0.00	0.00	本発明
114	62	0.03	1.87	0.00	0.00	本発明
115	46	0.03	1.73	0.11	0.00	本発明

【0321】表2に示された結果から、本発明に規定する現像抑制剤放出カプラーや現像促進剤放出カプラーを使用した場合、それ自身が発色して色素を形成することなく、現像抑制効果や現像促進効果を発現できること、現像抑制剤や現像促進剤の代わりに色素前駆体を導入した化合物は色素放出化合物としても機能しうることが分

(試料201)

第1層(第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

銀 0.10

沃臭化銀乳剤P

銀 0.03

ゼラチン

0.44

ExC-1

0.004

ExC-3

0.006

Cpd-2

0.001

HBS-1

0.008

HBS-2

0.004。

【0324】

第2層(第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀

銀 0.117

ゼラチン

0.691

ExM-1

0.050

ExF-1

 2.0×10^{-3}

HBS-1

0.074

固体分散染料 ExF-2

0.015

固体分散染料 ExF-3

0.020。

【0325】

第3層(中間層)

ExC-2

0.045

ポリエチルアクリレートラテックス

0.20

ゼラチン

0.515。

【0326】

第4層(低感度赤感乳剤層)

155

沃臭化銀乳剤A	銀	0. 2 0
沃臭化銀乳剤B	銀	0. 4 0
Ex S-1		$2. 7 \times 10^{-4}$
Ex S-2		$1. 0 \times 10^{-5}$
Ex S-3		$2. 8 \times 10^{-4}$
Ex S-4		$2. 7 \times 10^{-4}$
Ex C-1		0. 1 8
Ex C-3		0. 0 3 6
Ex C-4		0. 1 2
Ex C-5		0. 0 1 8
Ex C-6		0. 0 0 3
Cpd-2		0. 0 2 5
HBS-1		0. 1 7
ゼラチン		1. 2 6.

【0327】

第5層(中感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤C	銀	0. 2 0
沃臭化銀乳剤D	銀	0. 6 0
Ex S-1		$2. 2 \times 10^{-4}$
Ex S-2		8×10^{-5}
Ex S-3		$2. 3 \times 10^{-4}$
Ex S-4		$2. 2 \times 10^{-4}$
Ex C-1		0. 1 8
Ex C-2		0. 0 4 0
Ex C-3		0. 0 4 2
Ex C-4		0. 1 2
Ex C-5		0. 0 1 5
Ex C-6		0. 0 1 0
Cpd-2		0. 0 5 5
Cpd-4		0. 0 3 0
HBS-1		0. 1 5
ゼラチン		1. 0 4.

【0328】

第6層(高感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤E	銀	1. 1 7
Ex S-1		$4. 0 \times 10^{-4}$
Ex S-2		1×10^{-5}
Ex S-3		$2. 1 \times 10^{-4}$
Ex C-1		0. 0 8
Ex C-3		0. 0 9
Ex C-6		0. 0 3 7
Ex C-7		0. 0 1 0
Cpd-2		0. 0 4 6
Cpd-4		0. 0 3
HBS-1		0. 2 2
HBS-2		0. 1 0
ゼラチン		1. 1 4.

【0329】

第7層(中間層)

Cpd-1		0. 0 9 4
-------	--	----------

157

固体分散染料E x F - 4	0. 0 3 0
HBS-1	0. 0 5 0
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 1 5
ゼラチン	0. 8 9.

【0330】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

沃臭化銀乳剤F	銀	0. 4 0
沃臭化銀乳剤G	銀	0. 9 0
E x S - 4		$3. 1 \times 10^{-5}$
E x S - 5		$2. 0 \times 10^{-4}$
E x S - 6		$8. 2 \times 10^{-4}$
C p d - 4		0. 0 3 0
E x M - 2		0. 2 3
E x M - 3		0. 0 4 9
E x Y - 1		0. 0 5 4
HBS-1		0. 2 0
HBS-3		0. 0 0 7
ゼラチン		1. 2 9.

【0331】

第9層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤H	銀	0. 1 6
E x S - 4		$2. 4 \times 10^{-5}$
E x S - 5		$1. 4 \times 10^{-4}$
E x S - 6		$6. 5 \times 10^{-4}$
E x M - 2		0. 1 3
E x M - 3		0. 0 4 7
HBS-1		0. 1 0
HBS-3		0. 0 4
ゼラチン		0. 3 8.

【0332】

30

第10層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤H	銀	0. 0 8
沃臭化銀乳剤I	銀	0. 2 1
沃臭化銀乳剤J	銀	0. 0 8
E x S - 4		$3. 3 \times 10^{-5}$
E x S - 5		$3. 0 \times 10^{-5}$
E x S - 6		$1. 4 \times 10^{-4}$
E x S - 7		$7. 2 \times 10^{-4}$
E x S - 8		$1. 6 \times 10^{-4}$
E x C - 6		0. 0 1 5
E x M - 2		0. 0 9 3
E x M - 3		0. 0 3 7
E x Y - 5		0. 0 0 4
HBS-1		0. 0 8
HBS-3		$4. 0 \times 10^{-3}$
ゼラチン		0. 4 1.

【0333】

第11層（高感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤K	銀	1. 1 0
E x S - 4		$4. 3 \times 10^{-5}$

159

ExS-7	1. 0×10^{-4}
ExS-8	4. 7×10^{-4}
ExC-6	0. 005
ExM-3	0. 070
ExM-4	0. 028
ExM-5	0. 026
Cpd-3	0. 010
Cpd-4	0. 050
HBS-1	0. 23
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 15
ゼラチン	1. 18.

【0334】

第12層 (イエローフィルター層)

黄色コロイド銀	銀	0. 047
Cpd-1		0. 18
固体分散染料ExF-5		0. 060
固体分散染料ExF-6		0. 060
油溶性染料ExF-7		0. 010
HBS-1		0. 094
ゼラチン		1. 204.

【0335】

第13層 (低感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤L	銀	0. 15
沃臭化銀乳剤M	銀	0. 20
沃臭化銀乳剤N	銀	0. 15
ExS-9		8. 0×10^{-4}
ExC-1		0. 067
ExC-8		0. 013
ExY-1		0. 047
ExY-2		0. 50
ExY-3		0. 20
ExY-4		0. 010
Cpd-2		0. 10
Cpd-3		4. 0×10^{-3}
HBS-1		0. 23
ゼラチン		1. 45.

【0336】

第14層 (高感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤O	銀	0. 96
ExS-9		3. 6×10^{-4}
ExC-1		0. 013
ExY-2		0. 42
ExY-3		0. 05
ExY-6		0. 104
Cpd-2		0. 07
Cpd-3		1. 0×10^{-3}
HBS-1		0. 14
ゼラチン		1. 20.

【0337】

第15層 (第1保護層)

161	162
沃臭化銀乳剤Q	銀 0. 1 0
UV-1	0. 1 2
UV-2	0. 1 0
UV-3	0. 1 6
UV-4	0. 0 2 5
HBS-1	0. 1 0
HBS-4	4. 0 × 1 0 ⁻²
ゼラチン	2. 0.

【0338】

第16層(第2保護層)

H-1	0. 4 0
B-1 (直径1. 7 μm)	5. 0 × 1 0 ⁻²
B-2 (直径1. 7 μm)	0. 1 5
B-3	0. 0 5
S-1	0. 2 0
ゼラチン	0. 7 5.

【0339】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-3、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、

【0340】有機固体分散染料の分散物の調製
上記、ExF-2を次の方法で分散した。即ち、水21. 7mL及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3mL並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル(重合度10)0. 5gとを700mLのポットミルに入れ、染料ExF-2を5. 0gと酸化ジルコニウム

【0341】同様にして、ExF-3、ExF-4及びExF-6の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0. 24 μm、0. 45 μm、0. 52 μmであった。ExF-5は欧州特許出願公開(EP)第549, 489A号明細書の実施例1に記載の微小析出

(Microprecipitation) 分散方法により分散した。平均粒径は0. 06 μmであった。

【0342】(試料202から208の作製) 第10層、第11層のExC-6を表3に示すように他の現像抑制剤放出カプラーと等モル置換した以外は同様の試料202~208を作製した。

【0343】試料201~208を塗布後25℃68%の温湿度で8日間経時させて硬膜処理した後に、実施例1と同様に標準白色光源、黒体放射の4800°Kのエネルギー分布を有する光源でウェッジ露光し、現像処理を行った。更に感材の保存性を評価する目的で50℃80%の温湿度で3日間経時させた後に同様に露光及び現像処理した。

【0344】処理後、各試料についてシアン、マゼンタ、イエローの吸収濃度を測定し、特性曲線を求めた。得られた特性曲線からシアン、マゼンタ、イエローの階調 γ_c 、 γ_m 、 γ_y を求めた。 γ_m はDIR化合物の現像抑制効果を表し、 γ_c と γ_y はそれぞれDIR化合物の層間効果を表す。値が小さいほどそれぞれの効果が大きいことを示す。50℃80%の温湿度で3日間経時させたサンプルの経時前のサンプルに対するマゼンタ最低濃度の増加分を $\Delta D_{min}(M)$ として表した。

【0345】

【表3】

表 3

試料番号	化合物	γ_c	γ_m	γ_y	$\Delta D_{min}(M)$	備考
201	ExC-6	0.78	0.74	0.79	0.03	比較例
202	ExY-1	0.64	0.76	0.85	0.02	比較例
203	Comp-1	0.95	0.94	0.96	0.03	比較例
204	Comp-2	0.96	0.96	0.97	0.03	比較例
205	3	0.66	0.78	0.81	0.02	本発明
206	47	0.67	0.78	0.79	0.01	本発明
207	31	0.64	0.75	0.78	0.02	本発明
208	80	0.68	0.77	0.80	0.08	本発明

163

【0346】上記の表3に示すように本発明に規定する現像抑制剤放出カプラーを使用した場合、該カプラーが添加された層（緑感層）自身への現像抑制効果と隣接する層（青感層および赤感層）への十分な層間効果（II E）を同時に実現できることが分かる。

【0347】実施例3

試料201と全く同様にして比較用の試料301を作製した。

【0348】（試料302～307の作製）試料301の第6層に比較化合物を0.2ミリモル/㎡添加した以外は試料301と全く同様にした試料302を作製した。さらに試料302の比較化合物を、本発明に規定する写真性有用基放出カプラー(45)と等モルで置き換える以外は全く試料302と同様に試料303を作製した。また試料301の第7層のCpd-Iを除き、比較化合物0.2ミリモル/㎡で置き換えた以外は全く試料301と同様の試料304を作製した。さらに試料304の比較化合物をそれぞれ本発明に規定する写真性有用基

164

放出カプラー(45)、(64)に等モルで置き換えて試料305、306を作製した。また試料304の化合物(45)の0.2ミリモル/㎡のうちの0.1ミリモル/㎡をCpd-Iに置き換えた試料307を作製した。第6層および第7層に添加した化合物の一覧は表4に示した。

【0349】試料301～307を塗布後25℃68%の温湿度で8日間経時させて硬膜処理した後に、実施例2と同様の露光を与え、現像処理した後の試料に残存する銀量を蛍光X線を用いて定量し、各試料の脱銀性の評価とした。また実施例2と同様に各試料についてシアン、マゼンタ、イエローの吸収濃度を測定し、特性曲線からシアン、マゼンタ、イエローの階調 γ_C 、 γ_M 、 γ_Y を求めた。以上の結果を表4に示した。

【0350】

【表4】

表 4

試料番号	第6層の漂白促進剤放出化合物	第7層の漂白促進剤放出化合物	脱銀性 ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	γ_C	γ_M	γ_Y	備考
301	—	—	7.1	0.78	0.74	0.79	比較例
302	比較化合物	—	2.7	0.86	0.75	0.81	比較例
303	45	—	1.9	0.78	0.73	0.8	本発明
304	—	比較化合物	2.1	0.84	0.74	0.79	比較例
305	—	45	0.9	0.78	0.74	0.8	本発明
306	—	64	1.1	0.78	0.74	0.79	本発明
307	—	45	1.9	0.78	0.74	0.79	本発明

※試料307の漂白促進剤放出化合物の使用量は1/2(0.1ミリモル/㎡)

【0351】実用上は残留銀量が $3\mu\text{g}/\text{m}^2$ を越えると色再現および/または階調バランス上の性能を大きく劣化させることが知られているが、本発明に規定する写真性有用基放出カプラーは少ない添加量でも階調バランスを変えることなく、十分な脱銀性改良効果を持つことが分かる。

【0352】実施例4

特開平8-254801号公報に記載の実施例1、試料101において、第8層及び第13層で使用している混色防止剤Cpd-Aのかわりに本発明の一般式(I)の化合物(77)をCpd-Aに対して1/2モル添加した以外は上記公報の試料101と同様にして試料Aを作成した。試料Aを上記公報の実施例1に記載の方法で評価したところ、優れた混色防止能及び保存安定性を示すことがわかった。

【0353】実施例5

特開平7-219172号公報に記載の実施例1、試料126にお

いて第2層及び第4層の混色防止剤(I-14)のかわりに本発明の一般式(I)の化合物(77)を混色防止剤(I-14)に対して1/2モル添加し、さらに第1層に、本発明の一般式(I)の化合物(75)を0.20g/㎡になるように添加した以外は、上記公報の試料126と同様にして試料Bを作製した。試料Bを上記公報の実施例1に記載の方法で評価したところ、優れた混色防止能及び白地改良効果があることがわかった。

【0354】

【発明の効果】本発明によれば、現像主薬酸化体とのカップリング活性が高く、現像主薬酸化体とのカップリング反応後、色素生成をともなうことなく速やかに写真性有用基またはその前駆体を放出することができ、かつ、保存性に優れたカプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 嶋田 泰宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 池田 顕

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72) 発明者 小林 英俊

Fターム(参考) 2H016 BG00 BH02

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内